



TITLE:

有機溶媒中の孤立水分子の回転・
並進摩擦係数の異常な粘度依存性(
Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

若井, 千尋

CITATION:

若井, 千尋. 有機溶媒中の孤立水分子の回転・並進摩擦係数の異常な粘度依存性. 京都大学, 1997, 博士(理学)

ISSUE DATE:

1997-03-24

URL:

<https://doi.org/10.11501/3123287>

RIGHT:

新 制
理
995
京大附図

学位申請論文

若井千尋

有機溶媒中の孤立水分子の回転・並進摩擦係数の
異常な粘度依存性

若井千尋

目次

1. 序

- 1-1 分子摩擦係数の研究の必要性
- 1-2. 理論的背景
- 1-3. 水分子に着目した理由
- 1-4. 温度効果、溶媒効果、圧力効果の長短所の特徴
- 1-5. 回転と並進のモードを比較研究した理由

2. 理論

- 2-1 流体力学的モデル
- 2-2. 摩擦係数と時間相関関数
- 2-3. 気体分子運動論の拡張理論
 - 2-3-1 Enskog理論
 - 2-3-2. Gordonの拡張拡散理論

3. 実験

- 3-1 試薬
 - 3-1 1 溶媒
 - 3-1-2. 溶液
- 3-2. 装置
 - 3-2-1 NMRスペクトロメータ
 - 3-2-2. 高圧NMRプローブ
 - 3-2-3. 並進拡散係数測定用プローブ
- 3-3. 測定
 - 3-3-1. 化学シフト測定

3-3-2. スピン-格子緩和時間測定

3-3-3. 並進拡散係数測定

4. NMRデータの解析方法

4-1. スピン-格子緩和時間と回転相関時間との関係

4-2. パルス磁場勾配法による並進拡散係数の決定

5. 実験結果

5-1 プロトン化学シフトから見た水分子の水素結合状態

5-1-1 温度・溶媒依存性

5-1-2. 圧力依存性

5-2. 水分子の回転相関時間

5-2-1 溶媒効果

5-2-2. 温度効果

5-2-3. 圧力効果

5-3. 水分子の並進拡散係数の溶媒効果

6. 考察

6-1 回転摩擦係数に対する流体力学的モデルの限界

6-1-1 運動エネルギー変化-温度効果

6-1-2. ポテンシャルエネルギー変化-溶媒効果

6-1-3. ポテンシャルエネルギー変化-圧力効果

6-1-4. 分子サイズと粘度依存性との関係

6-2. 並進摩擦係数に対する流体力学的モデルの限界

6-2-1. ポテンシャルエネルギー変化-溶媒効果

6-2-2. 溶質－溶媒分子間相互作用と粘度依存性との関係

6-2-3. 希ガス分子との比較

6-3. 回転及び並進拡散係数に対する気体分子運動論の拡張理論の検証

6-3-1 溶媒効果に対する衝突理論の吟味

6-3-2. 圧力効果に対する衝突理論の吟味

6-4. 摩擦係数に対する引力的相互作用の寄与

6-4-1 回転相関時間と水素結合の強さとの相関

6-4-2. 並進の残余摩擦係数と水素結合の強さとの相関

6-4-3. 回転及び並進摩擦係数に対する引力的相互作用の寄与の違い

7 結論

謝辞

参考論文

表

図

1 序

1-1 分子摩擦係数の研究の必要性

液相中の分子の回転や並進の拡散係数は、溶液化学における拡散律速反応の解析とその素過程の理解に必要不可欠な量である。反応を伴わない溶液系においても拡散係数がいかに溶質分子のミクロ環境によって決定されるかは重要な問題である。拡散係数は、低密度の気相中では、運動エネルギーによって支配され、高密度の気相中では、二体間衝突によって支配されると考えられる。固相中であれば格子欠陥から予測されるポテンシャルエネルギーと温度に支配されると考えられる。液相中では、揺動する溶媒分子から引力的・斥力的相互作用を受けながら、分子は回転及び並進拡散していると考えられる。しかし、凝縮系の拡散係数が引力的分子間相互作用によってどのように決まるのかはまだ明らかにされていない。

反応速度定数に対する摩擦係数の影響を最初に理論的に研究したのはKramers¹であった。Kramersの理論によって化学反応速度を求めるためには反応分子の受ける摩擦係数を知る必要がある。この理論の適用性について最近多くの議論がなされてきているが、分子の受ける摩擦係数を直接測定して議論しているわけではない。多くの場合、摩擦係数が流体力学的モデルにしたがって溶媒の粘度に比例すると仮定して、この理論の適用性の是非を議論している²。

本研究でまず最初に明らかにすることは、分子の受ける摩擦係数が溶媒の粘度に比例するか、つまり流体力学的モデルに従うか否かである。流体力学的モデルが分子の世界に適用できるとは直感的には思えないにもかかわらず、何故か多くの場合、このモデルによる説明は定性的に成功してきた。今日の実験的研究に求められているのは、どのような場合にどのような理由でこのモデルが成り立たないか、またこの流体力学的モデルを越える分子論的因子として何が必要であるか、を明らかにすることである。分子の受ける摩擦係数はミクロな分子環境のどのような相互作用因子によって支配されているの

であろうか。

ブラウン運動の理論に基づくEinsteinの関係式により、拡散係数は温度を摩擦係数で除した量に比例する。本研究の目的は、水分子の回転相関時間および並進拡散係数を測定し、分子摩擦係数を実験的に求め、分子摩擦係数に対する流体力学的モデルの限界を明らかにすることである。そして、この連続媒体モデルの破綻の原因が引力的溶質-溶媒分子間相互作用を無視したことによるものであることを明らかにする。

1-2. 理論的背景

液相中の分子の回転及び並進拡散係数についてのこれまでの理論には二つの大きな流れがある。一つは溶媒を連続体とみなすことにより、分子摩擦係数に対し流体力学的モデルを適用する理論であり、もう一つは溶液を密度の高い気体とみなし、剛体球同士の孤立二体間衝突によって拡散を説明する気体分子運動論的な理論である^{3,4}。特に流体力学的モデルはその単純さと比較的良い予測値を与えたために、これまで溶液の輸送現象や反応の解析に広く用いられてきた。ミクロな分子の世界では、分子の受ける摩擦係数は周囲の分子から受ける力の相関関数によって決まる。しかし、現実の系に対して第一原理的に力の相関関数を求めることは今のところ不可能に近い。そこで、便法としてマクロな流体力学による結果をミクロな分子にまで適用してきたのがこれまでの経緯である。これは、流体力学的モデルに基づくStokes-Einstein-Debye (SED) 則と呼ばれる。このモデルでは溶媒を粘度 η の連続体とみなし、溶媒の動的性質の詳細をすべて粘度の中に押し込んでしまっている。溶質の性質としてはその斥力的排除体積のみが考慮されており、引力的相互作用は無視されている。この流体力学的モデルによれば、回転及び並進の拡散係数の逆数は、溶媒の粘度を温度で除した量(η/T)に比例し、その比例係数は溶質分子の大きさ（並進では半径、回転では体積）に比例することになる。

気体分子運動論的な理論として、並進拡散についてはEnskog理論がある³。この場合、剛体球の二体間の衝突頻度から拡散係数を計算する。一方、回転拡散について考察した

のが、Gordonの拡張拡散モデルである⁴。衝突のない間は自由回転していると仮定し、衝突の前後で角運動量ベクトルの向きは変化するが、大きさは変化しないと仮定するのがM拡散モデルである。大きさも向きもともに変化すると仮定するのがJ拡散モデルである。本研究ではこれらの気体的モデルの是非についても検討も加えた。

力の相関関数を用いて引力的相互作用の影響を概念的に議論する試みもRiceとAllnattによってなされてきた⁵。分子の受ける摩擦係数は分子に働く力の相関関数によって表現される。溶質－溶媒分子間の力を長い時間スケールの成分（引力項）と短い時間スケールの成分（斥力項）とに分離させ、これらを独立の相関関数とすることで、摩擦係数を二つの項（斥力項と引力項）に分離できると仮定した⁶。この手法をSmedlyとWoodcockは単純液体であるアルゴンの拡散係数に適用し、シミュレーションの結果との比較的良い一致をみた⁷。しかし希ガス分子系の場合、弱いファンデルワールス力による引力的相互作用の摩擦係数に対する寄与は小さく、引力的相互作用の重要性は小さい。溶液反応に使われる複雑な形状の溶質と溶媒の組み合わせについての一般的理論は確立されていない。

強い相互作用系であるイオン系については、Hubbard-Onsagerが電気流体力学を用いてイオンの受ける摩擦係数を理論的に求めた⁸。伊吹－中原は、全摩擦係数から流体力学的モデルによって予測される摩擦係数を引いて得られる残りを残余摩擦係数と呼び、イオンと溶媒との電荷－双極子間相互作用の寄与を残余摩擦係数で表わした。このHubbard-Onsager誘電摩擦理論を用いてイオンの並進、回転摩擦係数に対する引力効果を実験的に明らかにした⁹。

1-3. 水分子に着目した理由

水は地球上の生物にとって最も重要な物質であり、これまで様々な角度から広く研究されてきた¹⁰。水は水素結合という強い引力的相互作用を有しているために、特異な液

体構造および物性を示す。中性分子においても、強い引力的相互作用（双極子相互作用や水素結合）を持ちうる分子であれば引力の摩擦係数への寄与を実験的に解明できる可能性があると考えられる。その意味で、特に強い引力的相互作用である水素結合を有する水分子の摩擦係数に興味を持たれる。本研究では温度、圧力、有機溶媒を使って水素結合を切ることによって、引力的相互作用の分子摩擦係数に与える寄与を系統的に変化させながら、引力の効果を実験的に取り出すことを試みた。温度効果の場合、温度によって運動エネルギーを増加させて水素結合を切ることができる。溶媒効果の場合、水分子を純液体中から水素結合性でない溶媒中に入れることによって、水分子同士を引き離し、水素結合を切ることができる。圧力効果の場合、圧縮による水素結合ネットワークの破壊によって、水素結合を弱めることができる。このような実験的手段によって系統的に水分子の水素結合状態を変化させ、水分子の回転及び並進摩擦係数に対する引力の影響を明らかにした。

水のもう一つの特徴は非常に小さなサイズ（半径 1.21 \AA ）、小さな質量($2.99 \times 10^{-26} \text{ kg}$)、小さな慣性モーメント($I_x, I_y, I_z = 2.9 \times 10^{-47}, 1.0 \times 10^{-47}, 2.0 \times 10^{-47} \text{ kg m}^2$)を持っていることである。色素分子のような大きな分子であれば、回転摩擦係数は流体力学的モデルに従うことが知られている。これは、大きな分子が回転するには、溶媒分子を移動させる必要があり、溶媒の粘度の影響を大きく受けるためと考えられる。溶質分子が溶媒分子よりも小さい場合には、溶媒分子の隙間で溶質－溶媒分子間の引力的相互作用の影響を強く受けて運動していると予想される。溶質分子と溶媒分子が同じ大きさの場合（純液体）や、溶質分子が溶媒より大きな場合（色素分子）の文献値を利用して、溶質分子の摩擦係数の粘度依存性について比較考察し、溶質分子が小さいほど引力的相互作用の寄与が大きくなることを示す。

1-4. 温度効果、溶媒効果、圧力効果の長短所の特徴

温度、溶媒、圧力変化によって水素結合状態を変化させ、摩擦係数への引力の寄与を

明らかにすると同時に、溶媒粘度を変化させることで、流体力学的モデルの妥当性と限界を明らかにすることができる。その理由は、温度効果、溶媒効果、圧力効果が異なる特徴を有するからである。

温度効果は粘度を変えるのに最も簡便な方法であるため、流体力学的モデルが成り立つか否かを調べるのに広く用いられてきた。温度上昇によって粘度は減少するが、同時に運動エネルギーは増加し、ボルツマン因子は減少する。従って、温度効果だけでは、流体力学的モデルから予測される粘度の影響と運動エネルギーや引力的相互作用の影響を区別することは困難である。溶媒効果の場合、運動エネルギー（温度）を変えることなく、溶質－溶媒の組み合わせを変えることによって、粘度の変化とは独立に引力的相互作用を大きく変えることができる。これによって、温度効果の研究では知ることのできなかった引力相互作用の効果に光を当てることができる。圧力（密度）効果では、温度も溶媒も変えることなく、溶媒効果ほど大きな変化ではないが、平衡分子間距離付近での引力的相互作用の寄与を変えることができる。圧力効果は溶媒分子の大きさや形状といった要素を変えることがないので、最も純粋に引力的相互作用の寄与を抽出する手段である。また、同一の分子系について、温度と圧力の二つの変数で粘度を変化させることができるため、同一粘度にした実験が可能となるので、摩擦係数が粘度だけで決定されていないことを明らかにすることができる。

1-5. 回転と並進のモードを比較研究した理由

本研究では、分子摩擦係数に対する引力的相互作用の影響を明らかにするために、主に回転摩擦係数に注目している。回転は、溶媒和殻中での局所的な運動であり、溶質－溶媒分子間の引力的相互作用（トルク）を強く反映すると考えられる。一方、並進は溶媒分子と衝突を繰り返して溶媒和殻間を移動する運動であり、回転より斥力の影響を強く受ける（ケージ効果）と考えられている。

並進摩擦係数は溶質－溶媒分子間の斥力のみを考慮した流体力学的モデルに従う場合が多い。これは何故であろうか。引力的相互作用の影響は受けていないのであろうか。

本研究では、水を溶質とした場合の溶媒効果によって、大きく水素結合状態を変えることにより、回転のみならず並進摩擦係数についても、流体力学的モデルでは全く説明のつかない異常な溶媒粘度依存性を示すことを初めて明らかにした。この摩擦係数の異常な溶媒粘度依存性は、引力的相互作用の寄与が大きいためにかかることを示す。回転摩擦係数はそのほとんどすべてが引力的相互作用である水素結合の強さで説明できるが、並進摩擦係数には引力的相互作用の寄与と共に、斥力相互作用による粘度の寄与も含まれていることが分かった。同一溶質分子（水）であっても、並進と回転という異なる運動モードの摩擦係数では引力的および斥力的相互作用の寄与が異なることを明らかにする。

2. 理論

2-1 流体力学的モデル

溶液中の分子の並進や回転運動は、ブラウン運動していると仮定され、Langevin方程式によって表わされる。このとき、分子が溶媒から受ける摩擦係数と拡散係数との間には次のようなEinsteinの関係がある。

$$D = \frac{k_B T}{\zeta} \quad (2-1)$$

流体力学的モデルは、この分子の受ける摩擦係数をマクロな流体力学的結果で置き換える。溶媒を連続体、溶質を剛体球とみなし、流体力学によって溶質に対する摩擦係数を求めると、並進及び回転の摩擦係数 ζ_T 、 ζ_R は次のように表わされる。

$$\zeta_T = f\pi R\eta \quad (f = 4 \text{ or } 6) \quad (2-2a)$$

$$\zeta_R = 8\pi R^3 \eta \quad (2-2b)$$

ここで、 R は溶質分子の半径、 η は溶媒の粘度、 f は境界条件によって変わる。このモデルでは、溶質－溶媒分子間の斥力相互作用は排除体積によって考慮されているが、引力的相互作用の影響は直接的には考慮されていない。Einsteinの関係式((2-1)式)と摩擦係数の式((2-2a), (2-2b)式)から、流体力学的モデルによるStokes-Einstein-Debye(SED)式が得られる。NMRによって測定される並進拡散係数 D 及び回転相関時間 τ_{2R} は次のように表わされる。

$$\frac{1}{D} = \frac{\zeta_T}{k_B T} = \frac{f\pi R}{k_B} \left(\frac{\eta}{T} \right) \quad (2-3a)$$

$$\tau_{2R} = \frac{\zeta_R}{k_B T} = \frac{4\pi R^3}{3k_B} \left(\frac{\eta}{T} \right) \quad (2-3b)$$

回転相関時間 τ_{2R} は回転拡散係数とは逆数の関係にある。流体力学的モデルによれば、並進拡散係数の逆数 $1/D$ および回転相関時間 τ_{2R} は溶媒の粘度を温度で除した量 η/T に比例することが分かる。

(2-3a)、(2-3b)式は、溶質分子を球と仮定した場合である。より実際の系に近付けるために回転楕円体についても計算が行なわれている^{11, 12}。一般的に回転楕円体の場合の結果を示す。 z 軸周りに対称とし、 z 軸方向の半径を a 、他の二つを b 、 c とすると($b = c$)、 z 軸、 x 軸、 y 軸周りの回転の摩擦係数はそれぞれ、

$$\zeta_z = \frac{32b^2(a^2 - b^2)}{6a - 3b^2S} \eta \quad (2-4a)$$

$$\zeta_x = \zeta_y = \frac{32b^2(a^4 - b^4)}{3(2a^2 - b^2)S - 6a} \eta \quad (2-4b)$$

と表わされる。ここで、 S は a 、 b の大小関係で決まる次のようなパラメータである。

$$S = \frac{2}{(a^2 - b^2)^{\frac{1}{2}}} \ln \left(\frac{a + (a^2 - b^2)^{\frac{1}{2}}}{b} \right) \quad (a > b) \quad (2-5a)$$

$$S = \frac{2}{(b^2 - a^2)^{\frac{1}{2}}} \tan^{-1} \left(\frac{(b^2 - a^2)^{\frac{1}{2}}}{a} \right) \quad (a < b) \quad (2-5b)$$

この計算は境界条件をstickとして求められたが、実測値が流体力学的モデルによる予測値より小さくなることが多いことから、境界条件をslipにすべきであるという考えも生まれた。回転楕円体に対し、境界条件をslipとした場合の結果がHuとZanzig¹³によっ

て報告された。体積を表わす比例定数が異なるだけで τ_{2R} が粘度に比例するという式の形は同じである。

2-2. 摩擦係数と時間相関関数

Langevin方程式から、並進摩擦係数 ζ_T を溶媒－溶質分子間力 $F(t)$ の相関関数によって表わすと

$$\zeta_T = \frac{1}{3k_B T} \int_0^\infty \langle F(0)F(t) \rangle dt \quad (2-8)$$

となる。実際の系について、このような量を直接正確に計算することはできない。RiceとAllnattらは、力 $F(t)$ を時間スケールの大きく異なる二つの力、引力(attractive)と斥力(repulsive)に分けて、力の時間相関関数の時間積分を4つの項に分けて考えた⁶。

$$\begin{aligned} \zeta_T &= \frac{1}{3k_B T} \int_0^\infty \left\{ \langle F_r(0)F_r(t) \rangle + \langle F_r(0)F_a(t) \rangle \right. \\ &\quad \left. + \langle F_a(0)F_r(t) \rangle + \langle F_a(0)F_a(t) \rangle \right\} dt \\ &= \zeta_{rr} + \zeta_{ra} + \zeta_{ar} + \zeta_{aa} \end{aligned} \quad (2-9)$$

斥力と引力の交差項は無視されることもあるが、ここでは斥力項のみの部分(ζ_{rr})と引力を含む部分($\zeta_{ra} + \zeta_{ar} + \zeta_{aa}$)とに分け、斥力項のみの部分は流体力学的モデルに従い、粘度に比例すると考える。

イオンの場合⁹にならって、中性分子の並進摩擦係数に対しても、測定した並進拡散係数から求められる全摩擦係数から、流体力学的モデルによって予測される量を差し引いた量で残余摩擦係数を定義する。

$$\begin{aligned} \Delta\zeta_T &= \zeta_T - \zeta_{rr} \\ &= \frac{k_B T}{D} - 4\pi R\eta \end{aligned} \quad (2-10)$$

境界条件によって流体力学的モデルの予測値は異なるが、下限の値である $4\pi R\eta$ を基準

とした。

回転の場合には、境界条件としてslipを採用すると、流体力学的モデルによる予測値はゼロとなるので、摩擦係数全てが引力を含む項と考えて水素結合との相関を議論する。

2-3. 気体分子運動論の拡張理論

2-3-1 Enskog理論

Enskog理論はボルツマン方程式によって気体中の分子の二体間の衝突頻度を求め、分子の並進拡散係数を説明する。

今、溶媒Bの中に無限に希薄な溶質Aが溶解しているとする。このとき、溶質分子Aと溶媒分子Bとの衝突頻度 β は

$$\beta = \frac{8}{3} \left(\frac{\mu_{AB}}{\pi k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} \rho_B \pi \sigma_{AB}^2 g(\sigma_{AB}) \quad (2-11)$$

となる。ここで、 μ_{AB} は換算質量、 σ_{AB} は溶質分子と溶媒分子との接触距離で、溶質分子と溶媒分子の半径の和であらわされる。 $g(x)$ は動径分布関数であり、 $\rho_B g(\sigma_{AB})$ によって配位数を表わす。Enskog理論による並進拡散係数は、

$$D_E = \frac{1}{3} \frac{\left(\frac{8 k_B T}{\pi \mu_{AB}} \right)^{\frac{1}{2}}}{\rho_B \pi \sigma_{AB}^2 g(\sigma_{AB})} \quad (2-12)$$

となる。この理論は、気体に対して立てられた理論であるが、疎水性溶媒中の水分子は水素結合のほとんど無い状態であり、また非常に小さな質量を有することから、液相である本研究の場合にも検証してみる必要がある。

2-3-2. Gordonの拡張拡散理論

前節の理論では、二体分子間の衝突頻度から、分子の並進拡散を求めているが、同じ

二分子間衝突によって回転拡散の速さが決定されるとする拡張拡散理論がある。衝突頻度は上記のEnskog理論と同じである。そして、衝突の間の時間は自由回転していると仮定し、衝突によって角運動量の大きさも向きも変化するのがJ-diffusionであり、大

きさは変わらず向きのみ変化するのがM-diffusionである。 $\sqrt{\frac{k_B T}{I_A}}$ という量で規格化さ

れた衝突頻度 β^* は次のように表わされる。

$$\beta^* = \beta \sqrt{\frac{I_A}{k_B T}} \quad (2-13)$$

$$= \sqrt{\frac{8 I_A}{\pi \mu_{AB}}} \rho_B \pi \sigma_{AB}^2 g(\sigma_{AB}) \quad (2-14)$$

角運動量ベクトルの相関がこの衝突頻度を定数とした指数関数で減衰していくとして回転相関時間が求められる。このGordonの拡張拡散理論⁴をSteele¹¹やRothschild¹⁴らが発展させた。Steeleの行なった計算について、少し説明する。

球対称の分子については、自由回転した時の相関関数は解析的に求められており、次のように書き表される。

$$\begin{aligned} \langle D_{rr'}^{*j}(\delta\Omega) \rangle &= \frac{\delta_{rr'}}{2j+1} \sum_{m=-j}^j (1 - m^2 t^{*2}) e^{-m^2 t^{*2}/2} \\ D_{km}^j(\Omega) &= e^{-ika} d_{km}^j(\beta) e^{-im\gamma} \end{aligned} \quad (2-15)$$

D_{km}^j は回転行列、 $\delta\Omega$ は時間 t 後までの回転角の変化量を表わす。この相関関数は、いったんゼロ付近まで減少したのち増加し、有限の正の値に漸近する。よって、厳密には全く自由に回転する球形分子の回転相関時間は無限に大きな値となってしまうが、わずかながら分子間衝突により、この厳密な解から減少すると考えて、ガウス関数によって近似する。自由回転する球形分子の回転相関時間は次式で表わされる。

$$\tau_l = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi I}{\frac{l(l+1)}{2} k_B T}} \quad (2-16)$$

NMRによって求められる回転相関時間 τ_{2R} は $l = 2$ であるから、

$$\tau_2^{\text{FREE}} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi I}{3 k_B T}} \quad (2-17)$$

となる。

次に、対称コマ分子について、拡張拡散理論による回転の相関関数を求め、回転相関時間を求める。回転相関関数 $C_l(t)$ は次の式で与えられる。

$$C_l(t) = \langle D_{00}^l(\delta\Omega) \rangle \quad (2-18)$$

この回転相関関数は、時間 t 後までに N 回の二体分子間衝突をした際の相関関数 $C_l(t; N)$ の和によって表わされる。

$$C_l(t) = \sum_{N=0}^{\infty} P_N(t) C_l(t; N) \quad (2-19)$$

$$P_N(t) = \frac{(\beta t)^N}{N!} e^{-\beta t}$$

ここで、 $P_N(t)$ は時間 t 後までに N 回の衝突をする確率であり、ポアソン分布しているとする。この中に衝突頻度 β が含まれている。0回の衝突をした分子の相関関数は、自由回転しているときの相関関数であり、

$$C_l(t; 0) = \langle d_{00}^l(\omega^{(0)} t) \rangle_{\omega^{(0)}} \quad (2-20)$$

と、表わされる。次に、1回の衝突をしたとき、回転行列は

$$D_{00}^l(\delta\Omega) = \sum_{\mathbf{r}} D_{\mathbf{r}0}^l(\delta\Omega_+) D_{\mathbf{r}0}^{*l}(\Omega(t_1)) \quad (2-21)$$

であるから、相関関数は、

$$C_l(t; 1) \Big|_{\text{M}} = \frac{1}{t} \int_0^t dt_1 \langle d_{00}^l(\omega(t-t_1)) d_{00}^l(\omega t_1) \rangle_{\omega} \quad (2-22a)$$

$$C_l(t; 1) \Big|_{\text{J}} = \frac{1}{t} \int_0^t dt_1 \langle d_{00}^l(\omega(t-t_1)) \rangle_{\omega} \langle d_{00}^l(\omega t_1) \rangle_{\omega} \quad (2-22b)$$

となる。添え字のMとJは、それぞれM-diffusionとJ-diffusionとを意味する。衝突の前後で角運動量ベクトルの向きは変わるが大きさは保存されるM-diffusionと、大きさも向きもランダムに変わるJ-diffusionとでは、アンサンブル平均の取り方が異なる。

まず、1回衝突までの相関関数による部分をフーリエ変換して、スペクトル密度関数を求める。

$$\hat{I}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t - \beta|t|} [C_l(|t|; 0) + \beta|t|C_l(|t|; 1)] dt \quad (2-23)$$

時間の偶関数であることをより明らかにするために、絶対値で表現した。この相関関数のラプラス変換を考える。

$$\langle \tilde{L}_l(\omega) \rangle = \langle \tilde{C}_l(\omega) \rangle + i \langle \tilde{S}_l(\omega) \rangle = \int_0^{\infty} e^{(i\omega - \beta)t} C_l(t; 0) dt \quad (2-24)$$

1回衝突による寄与は次式で表わされる。

$$\hat{I}(\omega; 1) = \frac{\beta}{\pi} \text{Re} \left\{ \left\langle \int_0^{\infty} e^{(i\omega - \beta)(t-t_1)} d_{00}^l(\omega^{(1)}(t-t_1)) dt \int_0^{\infty} e^{(i\omega - \beta)t_1} d_{00}^l(\omega^{(0)}t_1) dt \right\rangle_{\omega^{(0)}, \omega^{(1)}} \right\} \quad (2-25)$$

畳み込み積分は積で表わされるので、

$$\begin{aligned} \hat{I}(\omega; 1) \Big|_J &= \frac{\beta}{\pi} \text{Re} \left\{ \langle \tilde{L}_l(\omega) \rangle^2 \right\} \\ &= \frac{\beta}{\pi} \left[\langle \tilde{C}_l(\omega) \rangle^2 - \langle \tilde{S}_l(\omega) \rangle^2 \right] \end{aligned} \quad (2-26)$$

となる。0回衝突による寄与と合わせて、

$$\hat{I}(\omega) \Big|_J = \frac{1}{\pi} \left[\langle \tilde{C}_l(\omega) \rangle + \beta \left\{ \langle \tilde{C}_l(\omega) \rangle^2 - \langle \tilde{S}_l(\omega) \rangle^2 \right\} \right] \quad (2-27a)$$

$$\hat{I}(\omega) \Big|_M = \frac{1}{\pi} \left\langle \tilde{C}_l(\omega) + \beta \left[\langle \tilde{C}_l(\omega) \rangle^2 - \langle \tilde{S}_l(\omega) \rangle^2 \right] \right\rangle \quad (2-27b)$$

となる。同様の方法を用いることにより、一般的にN回衝突による寄与は、

$$\hat{I}(\omega; N) \Big|_J = \frac{\beta^{N-1}}{\pi} \text{Re} \left\{ \langle \tilde{L}_l(\omega) \rangle^N \right\} \quad (2-28a)$$

$$\hat{I}(\omega; N) \Big|_M = \frac{\beta^{N-1}}{\pi} \text{Re} \left\{ \langle \tilde{L}_l(\omega)^N \rangle \right\} \quad (2-28b)$$

と表わされる。級数の和をとることによってスペクトル密度関数が求められる。

$$\hat{I}(\omega) \Big|_J = \frac{1}{\pi} \frac{\langle \tilde{C}_l(\omega) \rangle - \beta \left\{ \langle \tilde{C}_l(\omega) \rangle^2 + \langle \tilde{S}_l(\omega) \rangle^2 \right\}}{1 - 2\beta \langle \tilde{C}_l(\omega) \rangle + \beta^2 \left\{ \langle \tilde{C}_l(\omega) \rangle^2 + \langle \tilde{S}_l(\omega) \rangle^2 \right\}} \quad (2-29a)$$

$$\hat{I}(\omega) \Big|_M = \frac{1}{\pi} \left\langle \frac{\tilde{C}_l(\omega) - \beta \left[\langle \tilde{C}_l(\omega) \rangle^2 + \langle \tilde{S}_l(\omega) \rangle^2 \right]}{1 - 2\beta \langle \tilde{C}_l(\omega) \rangle + \beta^2 \left[\langle \tilde{C}_l(\omega) \rangle^2 + \langle \tilde{S}_l(\omega) \rangle^2 \right]} \right\rangle \quad (2-29b)$$

回転相関時間は、規格化されたスペクトル密度関数のゼロ周波数での値であるから、

$$\tau_l(J) = \frac{\langle \tilde{C}_l(0) \rangle}{1 - \beta \langle \tilde{C}_l(0) \rangle} \quad (2-30a)$$

$$\tau_l(M) = \left\langle \frac{\tilde{C}_l(0)}{1 - \beta \langle \tilde{C}_l(0) \rangle} \right\rangle \quad (2-30b)$$

となる。自由回転している分子の相関関数のフーリエ変換したもののゼロ周波数での値と、衝突頻度によって回転相関時間が得られる。NMR測定によって得られる回転相関時間 τ_{2R} は $l = 2$ であり、水分子は等方的な回転をしていることが知られているので、球形分子で、 $l = 2$ のときの値を求める。実際には計算が複雑であるので、文献11中のFig. 5中の球形分子の回転相関時間のプロットから値を読み取ることによって求めることができる。

3. 実験

3-1 試薬

3-1-1 溶媒

溶媒によって水分子間の水素結合を切ることにより、水分子の回転相関時間及び並進拡散係数に対する水素結合の影響を調べた。このとき、溶媒には水と油の関係となる疎水性溶媒が必要である。疎水性溶媒として、四塩化炭素、ベンゼン、クロロホルム、ジクロロメタン（並進拡散のみ）を用いた。比較のため、極性溶媒であるアセトン、アセトニトリルを用いることによって純液体の水から無極性溶媒中の孤立水まで広く水素結合状態を変えることができた。各溶媒の性質は表3-1にまとめた。

水の ^1H の化学シフト測定および並進拡散係数測定には、軽水中のプロトンを観測するため、用いる溶媒はプロトンを含まない（重水素を含む）溶媒である。四塩化炭素はNacalai製のスペクトル級のものを蒸留し、モレキュラーシーブ4Aによって脱水した。重水素化した溶媒（フランス原子力庁）として、重ベンゼン(重水素化率99.96%)、重クロロホルム(99.96%)、重ジクロロメタン(99.96%)、重アセトニトリル(99.8%)、重アセトン(99.8%)をモレキュラーシーブ4Aによって脱水して用いた。

スピナー格子緩和時間測定及び ^2H の化学シフト測定では溶質分子の ^2H 核を観測するため、溶媒は ^2H 核を含まない通常の溶媒を用いた。不純物、酸化防止剤等を簡便な方法で取り除いたのち、モレキュラーシーブ4Aによって脱水して用いた。

軽水はMilli-Q Labo (ミリポア)を用いて蒸留水を精製してから用いた。重水（フランス原子力庁）は重水素化率99.8%のものをを用いた。

3-1-2. 溶液

四塩化炭素、ベンゼン、クロロホルム等の疎水性溶媒については、室温(22 °C)で超純水もしくは重水と数日間、マグネティックスターラーで混合させて水の飽和溶液を調製した。アセトン、アセトニトリル等の極性溶媒及びジクロロメタンについては、重量により溶液を調整した。溶液の濃度は室温(22 °C)で CCl_4 、 C_6H_6 、 CHCl_3 、 CH_2Cl_2 、 CH_3CN 、 $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ 中でそれぞれ、約8、35、67、50、50、50 mM ($\text{M} = \text{mol/dm}^3$)である。最初の3つの溶液は低い温度では過飽和状態にあった。

^1H の化学シフト測定用の内部基準は有機溶媒用にナカライ製のtetramethylsilane (TMS; 99.9%)、純液体の水用にMerck製のsodium 3-(trimethylsilyl)-propanesulfonate (DDS)を用いた。 ^2H の化学シフト測定の内部基準は、重水素化した溶媒を用いた。常圧下での ^1H の化学シフト測定用の試料溶液は上記の溶液である。高圧下での ^1H の化学シフト測定用の試料溶液は、 $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ (0.2 % W/W)、 $\text{H}_2\text{O}/\text{CD}_3\text{CN}$ (98 mM)である。高圧下での ^2H の化学シフト測定用の試料溶液は次のスピン—格子緩和時間測定用の溶液と同じ、 $\text{D}_2\text{O}/\text{C}_6\text{H}_6$ (35 mM)、 $\text{D}_2\text{O}/\text{CHCl}_3$ (67 mM)である。圧力効果に関して、化学シフトに対する同位体効果は無いものとする。

3-2. 装置

3-2-1 NMRスペクトロメータ

疎水性有機溶媒中にわずかに溶解した重水のダイナミクスの研究のために、超伝導磁石(6.35 T, Oxford)を備えた高分解能、多核種、多目的NMR装置EX-270WB(JEOL)を用いた。マグネットの穴と、マグネットの下端と床との間の空間は、高圧プローブをはめたり取り外したり、標準の常圧プローブとの取り替えが容易にできるよう特別に設計されている。

3-2-2. 高圧NMRプローブ

高圧NMRプローブは、JEOLとの共同開発によって製作した¹⁵。図3-1に、プローブの内部図を示す。高圧容器は非磁性体でなくてはならないので、チタンでできており、圧力を保持するために特殊なプラグがはめられている。そのプラグにはラジオ波用と熱電対用の二組のリード線用の穴(4 個)が開いている。プラグ本体からリード線を絶縁するためにポリマーや雲母がよく使われているが、これらはラジオ波を吸収するため、かわりにセラミックジルコニアリングを用いた。この点が従来のタイプとの最も重要な改良点である。これによって装置的にも電氣的にも困難を伴うことなく繰り返し高圧プローブを用いることができる。

熱電対は、サンプル管のガラス製のホルダーの周りに巻いてあるラジオ波コイルとの干渉を避けるために、ガラス製のホルダーの下にある。プローブの温度は温度コントロールした圧縮空気あるいは冷えた窒素ガスを螺旋状に溝の彫られた高圧容器の表面を流すことによって一定に保たれた。温度はプローブの底にあるガスの入り口と容器内のサンプルチューブの底との両方で測定した。室温では温度勾配はないが、かなり高い温度あるいは低い温度ではいくらか温度の違いが検出され、補正が必要である。補正は常圧下で高精度の測定を行なったD₂Oのスピン-格子緩和時間を高圧プローブでの測定値と比較して補正温度を決定した。高圧装置の全体が温度コントロールされているため、温度は±0.1 °Cの精度内で安定している。

図3-2に高圧NMR測定用装置の配置図を示す。圧力はハンドポンプ（光高圧機器株式会社）で発生させ、フレキシブルステンレスチューブによって磁石の中心に固定された高圧容器に伝えられ、補正したBourdonゲージ(Heise)によって0.5 MPaの誤差内で測定された。四極子核である²Hと¹⁴Nのスピン-格子緩和時間を、高圧容器内の試料溶液が熱平衡状態に達するのを待つために加圧後30 min以上待ってから測定した。高純度のフッ素化したオイル(Demnum-S65, Daikin)を圧力媒体として用いた。この不活

性な液体はフッ素、酸素、炭素以外の核を観測するとき利用した。ガラス製の試料管 (Wilmad)は外径が8 mmで、長さが6 cmである。圧力媒体と試料溶液とを分離するためにこの試料管はフレキシブルなテフロン製のキャップがかぶせられ、継ぎ目にはテフロンテープが強く巻き付けてある。このサンプルセルの全体の容積は約5 cm³である。

3-2-3. 並進拡散係数測定用プローブ

NMRによって並進拡散係数を求める方法として、スピンエコー磁場勾配法がある¹⁶。本研究では、パルス的に磁場勾配を発生させることのできるパルス磁場勾配発生装置 NM-PL-502型(JEOL)を用いた。この装置は、msのオーダーの均一なパルス磁場勾配を外部磁場の方向に発生させることができる。パルス磁場勾配のかかる時間を変えて¹Hのエコーシグナルを測定し、並進拡散係数を求めた。

3-3. 測定

3-3-1 化学シフト測定

NMRは原子核の持つ磁気モーメントが、外部磁場と相互作用することによって生まれるエネルギー準位間の遷移を観測する。同種の核種であれば等しい核磁気モーメントを有するが、原子核は裸ではなく、電子雲に囲まれているためにその電子雲によって外部磁場はわずかながら遮蔽される。その遮蔽の程度は電子雲の状態、原子の化学結合状態によって異なるため、化学的に異なる状態にある原子を分離することができる。外部磁場を H_0 、原子核の磁気回転比を γ 、遮蔽定数を σ 、共鳴周波数を ω とすると

$$\omega = \gamma H_0(1-\sigma) \quad (3-1)$$

と表わされる。試料物質中の原子核の共鳴周波数 ω_{sample} と基準物質中の原子核の共鳴周波数 ω_{ref} との差をとることによって化学シフト値 δ は得られる。

$$\delta = \frac{(\omega_{\text{sample}} - \omega_{\text{ref}})}{\omega_{\text{ref}}} \cong \sigma_{\text{ref}} - \sigma_{\text{sample}} \quad (3-2)$$

ここで、 σ_{ref} と σ_{sample} はそれぞれ試料物質中及び基準物質中の原子核の遮蔽定数である。化学シフト値は遮蔽定数の違いによって表わされる。遮蔽定数は、理論的には次のような式で表わされる¹⁷。

$$\sigma = \sigma_d + \sigma_p \quad (3-3)$$

$$\sigma_d = \frac{e^2}{3mc^2} \langle 0 | \sum \frac{\mathbf{r}_k \cdot \mathbf{r}_{0k}}{r_{0k}^3} | 0 \rangle$$

$$\sigma_p = \frac{2\beta^2}{3} \sum \langle 0 | \frac{LC \cdot l_{0k} + l_{0k} C \cdot L}{r_{0k}^3} | 0 \rangle$$

$$C = \sum \frac{|n\rangle \langle n|}{E_0 - E_n}$$

ここで、 β はボーア磁子、 \mathbf{r} は電子の位置、 \mathbf{L} は角運動量、 \mathbf{l} は $\mathbf{r} \times \mathbf{p}$ 、他は通常用いられるとおりである。しかし、現実の系に対し、この計算は非常に困難で、気相中での孤立した水分子についての計算は行なわれているが¹⁸、液相中では溶媒分子の影響が大きく、計算は困難である。液相中ではHindmanら¹⁹によって実験的に遮蔽定数をいくつかの項に分けて求める試みがなされてきた。

水の場合、化学シフトの水素結合による寄与が非常に大きいことが知られている。水素結合の強さを定量化するための尺度として用いるため、化学シフトの測定を行なった。積算回数は16回、分解能は0.33 Hzである。温度は ± 0.1 °Cの精度で制御して、融点付近から沸点付近まで広い温度範囲で測定した。プロトンの化学シフト(δ)の基準物質($\delta = 0$)としてTMSを用いた。

3-3-2. スピン-格子緩和時間測定

磁化の縦方向の緩和速度を $(\pi - \tau - \pi/2)$ のパルス配列を持つ反転回復法によって測定し、時定数であるスピン-格子緩和時間 T_1 を得た。縦磁化の緩和速度式は一次式で表わされ、 π パルスを当ててから τ 秒後の磁化 $M(\tau)$ は

$$M(\tau) = M_{eq} \left\{ 1 - 2 \exp\left(-\frac{\tau}{T_1}\right) \right\} \quad (3-4)$$

となる。異なる時間 τ において $\pi/2$ パルスを当てて磁化の大きさを測定することで、時定数である T_1 が求められる。

常圧下での有機溶媒中の D_2O の T_1 測定のパラメーターは次のとおりである。待ち時間 τ の最も大きな値は $5T_1$ より大きくした。各々の溶液について T_1 の値は待ち時間 τ を15-20個の異なる値を用いて測定した結果から決定した。自由誘導減衰シグナルはフーリエ変換された信号が十分な信号雑音比(約16)になるように、 CCl_4 については16回、他の溶媒については4回積算した。 T_1 の実験的な誤差は CCl_4 中の8 mMの D_2O では $\pm 5\%$ 、 C_6H_6 中の35 mMの D_2O および他の溶媒中の50 mM以上の D_2O では $\pm 3\%$ であった。重水素核の T_1 は純液体の重水について $\pm 0.5\%$ の誤差内で測定した。直径5 mmのNMR管を用い、温度は各温度 $\pm 0.1^\circ C$ で制御した。

高圧下での T_1 測定のパラメーターは次のとおりである。 2H (41 MHz)と ^{14}N (19.4 MHz)の T_1 測定は反転回復法によって行われ、コンピューターによって自動制御されている。異なる τ の数は20であった。最も長い遅延時間 τ は T_1 の5倍を越えるよう設定した。自由誘導減衰シグナルは、すべての圧力範囲で、 C_6D_6 と $CDCl_3$ の 2H 核については32回、 CD_3CN の 2H 核については8回、 CD_3CN と CH_3CN の ^{14}N 核については16回、 D_2O の 2H 核については2回積算した。サンプリングポイントは8,192点、観測周波数領

域は1000 Hzであり、デジタル分解能は0.244 Hzである。 $\pi/2$ パルス幅は ^2H で25-31 ms、 ^{14}N で36 msである。

我々の新たに開発した高圧プローブの性能をこれまでのものと比較するため、表3-2において我々のプローブの感度を以前の電導磁石によるプローブの感度と比較する。超電導磁石に装備した我々のNMR装置の感度の良さが分かる。積算回数の減少は高圧実験に必要な時間を非常に短縮する。そして、信号雑音比の増加はデータの信頼性を上げる。 D_2O は高い分子密度56 Mを持ち、また C_6D_6 は一つの分子内に多くのD核を持っているため、比較的簡単に測定できる。

3-3-3. 並進拡散係数測定

自己拡散係数はパルス磁場勾配法によって測定した。自由誘導減衰シグナルは四塩化炭素中の水については4回、他のものについては2回積算して得た。磁場勾配パルスの幅は異なる16の値を用いた。自己拡散係数の値は3から4回の測定値の平均によって求めた。すべての溶液について、 D の値の誤差は $\pm 2\%$ 以内であった。温度の精度は $\pm 0.1^\circ\text{C}$ であった。磁場勾配の強さは0.618 T/mであった。パルス磁場勾配のパルス幅 δ を20点変えてエコーシグナルの変化を観測し、次式にしたがって並進拡散係数 D を求めた。

$$\ln \frac{|M_C(2\tau)|}{|M_C(0)|} = -\frac{2\tau}{T_2} - \gamma^2 D \delta^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3} \right) g^2 \quad (3-5)$$

τ を固定し、 $\delta = 0$ でのエコーシグナルの値との比の対数を $\gamma^2 \delta^2 (\Delta - \delta/3) g^2$ に対しプロットしたときの傾きとして並進拡散係数を求めた。

$$\ln \frac{|M_C(2\tau, \delta)|}{|M_C(2\tau, \delta = 0)|} = -\gamma^2 D \delta^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3} \right) g^2 \quad (3-6)$$

4. NMRデータの解析方法

4-1. スピン-格子緩和時間と回転相関時間との関係

磁化の緩和には、静磁場に対して垂直な横緩和と、平行な縦緩和に分類される。縦緩和はエネルギー緩和であり、横緩和は位相緩和である。この節では、測定された縦緩和時間、スピン-格子緩和時間 T_1 からどのようにして回転相関時間 τ_{2R} が得られるかを示す。

核スピン量子数 I が1以上の場合、主な緩和機構は四極子緩和機構である。この緩和機構は、原子核の電気四重極子(eQ)と原子核の位置での電場勾配(EFG)との間の揺動する相互作用によって引き起こされる。分子内のみの相互作用であり、分子の回転と関係している。本研究では、双極子-双極子相互作用、化学シフト異方性、スピン-回転緩和、スカラー緩和等の、他の緩和機構は無視している。

磁化は、原子核の磁気モーメントの総和で表わされ、縦方向の磁化は、一つの核スピンのZ-成分（外部磁場の方向） I_z のアンサンブル平均に比例する。 I_z のアンサンブル平均の時間発展の式は次のようになる。

$$\begin{aligned} \frac{d\langle I_z \rangle}{dt} = & -3 \left\{ \frac{2\pi eQ}{2I(2I-1)h} \right\}^2 \left\{ j(\omega_0) \langle 16I_z^3 - 8I(I+1)I_z + 2I_z \rangle \right. \\ & \left. + j(2\omega_0) \langle -16I_z^3 + 16I(I+1)I_z - 8I_z \rangle \right\} \end{aligned} \quad (4-1)$$

ここで、

$$\langle I_z \rangle = \text{tr}(\rho I_z) \quad (4-2)$$

$$j(\omega) = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle F^*(0) F(t) \rangle \exp(-i\omega t) dt \quad (4-3)$$

であり、 h はプランク定数、 $j(\omega)$ は周波数 ω でのスペクトル密度関数、 ω_0 はラーモア周波数、 ρ は密度行列、 $F(t)$ は配向の時間関数であり、2階のルジャンドル関数である。

^2H 核及び ^{14}N 核の場合、スピン量子数は1であるので、 $I_z^3 = I_z$ となる。

$$\frac{d\langle I_z \rangle}{dt} = -\frac{1}{T_1} \langle I_z \rangle \quad (4-4)$$

$$\frac{1}{T_1} = \frac{6\pi^2}{5} \frac{2I+3}{I^2(2I-1)} \left(\frac{eQ}{h} \right)^2 \{j(\omega_0) + 4j(2\omega_0)\} \quad (4-5)$$

分子の回転はラーモア周波数に比べずっと速いので、周波数依存性はなくなる。よって、 $j(0) = j(\omega_0) = j(2\omega_0)$ となる。

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3\pi^2}{2} \left(\frac{e^2 Qq}{h} \right)^2 \tau_{2R} \quad (4-6)$$

$$\tau_{2R} = \int_0^\infty \left\langle \frac{3\cos^2 \theta(t) - 1}{2} \right\rangle dt \quad (4-7)$$

となる。ここで、 $(e^2 Qq/h)$ は四極子結合定数(QCC)であり、 τ_{2R} は電場勾配の主軸の回転相関時間である。対称コマ分子であれば、 τ_{2R} は回転のLangevin方程式から二つの回転拡散係数 ($D_{||}$ 、 D_{\perp}) によって表わすことができる^{20, 21}。

$$\tau_{2R} = \frac{3}{2} \left\{ \frac{(3\cos^2 \alpha - 1)^2}{36 D_{\perp}} + \frac{\sin^2 \alpha \cos^2 \alpha}{5 D_{\perp} + D_{||}} + \frac{\sin^4 \alpha}{4 D_{\perp} + 8 D_{||}} \right\} \quad (4-8)$$

ここで、 α は分子軸と電場勾配の主軸（主に化学結合軸の方向）とのなす角である。

$D_{||}$ は分子軸に対し平行な軸の周りの回転拡散係数で、 D_{\perp} は垂直な軸の周りの回転拡散係数である。ベンゼンやアセトニトリルといった対称コマ分子について適用できる。

水分子については、電場勾配(EFG)の主軸をD₂O(C_{2v})のO-D結合軸によって定義するため、観測している回転は混ざったものであり、 τ_{2R} は平均の値である。一つの水分子は三つの異なる回転軸を持っている。しかし、このような異方性があるにもかかわらず、純液体の水については回転は広い温度・圧力範囲でほとんど等方的であることが報告されている。凝縮相でのこのような等方的回転は中心分子の周りの揺動した正四面体

構造の配位殻と関係していると思われる。

(4-6)式を使って T_1 データから回転相関時間 τ_{2R} を得るために、我々は信頼性のあるQCCの値として次のような値を用いた。純液体の D_2O 、および有機溶媒中の D_2O の 2H に対してそれぞれ256 kHz (文献22) および308 kHz (文献23) である。LeeとJonasらによる純液体の重水の 2H の T_1 に対する圧力効果の最初の研究²⁴で、 T_1 の変化は圧力によるQCCの変化による可能性があるとして述べられていた。その次の研究では、比較的小さな変化(0.1から500 MPaの間で $\pm 10-13\%$)すると説明されていた²⁵。

我々の研究では、次のような理由によってQCCの値の圧力依存性を無視している。QCCの値はO-H結合距離の関数であり²⁶、その結合距離は水素結合によって影響を受けるが、O-H結合距離の圧力依存性はここで行なった圧力領域内では無視できるほど小さい²⁷。無視できるほど分子間相互作用と分子内の電子雲の分布とのカップリングが小さいため、他の液体のQCCの値は圧力依存しないと考えることができる。QCCの値の圧力依存性が分かれば、常圧の時と同様に高圧下での T_1 データから τ_{2R} が得られる。今回は、高圧下と常圧下での τ_{2R} の比は、(4-6)式に従って常圧下と高圧下での T_1 の比となる。

4-2. パルス磁場勾配法による並進拡散係数の決定

並進拡散係数はパルス磁場勾配法^{16,28}によって測定される。この手法は磁場勾配をかけることにより空間を区別し、横磁化緩和時間を測定することによってその空間をどのような速さで原子核が拡散したかを測定する。横磁化緩和時間測定法は $\pi/2-\tau-\pi-\tau$ のパルスシーケンスを持ち、磁場の不均一による寄与を取り除いている。並進拡散係数は横磁化緩和時間測定用のパルスシーケンスに、磁場勾配パルスを加えて行なう。パルス磁場勾配法のパルスシーケンスを図3-3に示す。

X、Y方向の磁化をそれぞれ M_X 、 M_Y とする。複素磁化 M_C によってXY平面内の磁化の動きを表わすと

$$M_C(t) = M_X + iM_Y = \psi \exp\left[-\left(i\omega_0 + \frac{1}{T_2}\right)t\right] M_C(0) \quad (4-9)$$

と、表わされる。ここで、 ω_0 は共鳴周波数、 T_2 はスピンスピン緩和時間であり、 ω_0 で振動しながら $1/T_2$ の速さで減衰していくことを表わしている。指数関数の前にある ψ が、磁場の不均一性や拡散によって起こる減衰項を表わす。この減衰項について議論する。

この減衰項 ψ は次の時間発展の式に従う。

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = -i\gamma(\mathbf{r} \cdot \mathbf{G})\psi + D\nabla^2\psi \quad (4-10)$$

ここで、 \mathbf{r} は位置を表わすベクトルで、 \mathbf{G} は磁場勾配ベクトル、 D は並進拡散係数である。磁場の強さが位置によって異なるために共鳴周波数が変わり、位相のずれを引き起こす。そして、分子の並進拡散によって強度そのものが減少していくことを表わしている。

まず、拡散のない条件で考える。減衰項 ψ は

$$\psi = A \exp(-i\gamma \mathbf{r} \cdot \mathbf{F}) \quad (4-11)$$

$$\mathbf{F}(t) = \int_0^t \mathbf{G}(t') dt'$$

である。 A は定数となる。時間 τ 待ったのち、 π パルス当てると位相が反転し、次式になる。

$$\psi = A \exp[-i\gamma \mathbf{r} \cdot (\mathbf{F} - 2\mathbf{f})] \quad (4-12)$$

$$\mathbf{f} = \mathbf{F}(\tau)$$

この式から、定常的に磁場勾配 G が与えられている場合には、 $t = 2\tau$ の点で、磁場勾配による横磁化の減少は無くなり、スピンスピン緩和による減少のみとなることは明らかである。また、パルス磁場勾配の場合にも π パルスを当てる $t = \tau$ の前後に等しい大きさのパルス磁場勾配を与えることによりこの項は消える。つまり、分子が並進拡散していないかぎり、 $t = 2\tau$ の点では横磁化の緩和はスピンスピン格子緩和のみである。

すべての時間領域では次のように表わされる。

$$\psi = A \exp\{-i\gamma \mathbf{r} \cdot [\mathbf{F} + (\xi - 1)\mathbf{f}]\} \quad (4-13)$$

$$\begin{aligned} \xi &= 1 \quad (0 \leq t < \tau) \\ &= 1 \quad (\tau \leq t \leq 2\tau) \end{aligned}$$

次に、拡散係数がゼロでない場合を考える。拡散によって強度が減少するため、 A が時間依存する項となる。拡散係数は位置によらないので、 A は時間のみの関数として取り扱うことができる。

$$\frac{dA}{dt} = -i\gamma^2 D [\mathbf{F} + (\xi - 1)\mathbf{f}]^2 A \quad (4-14)$$

よって、 $t > \tau$ での拡散による横磁化減衰の割合は

$$\ln \frac{A(t)}{A(0)} = -i\gamma^2 D \left[\int_0^t F^2 dt - 4\mathbf{f} \int_\tau^t \mathbf{F} dt + 4f^2 (t - \tau) \right] \quad (4-15)$$

となる。 $t = 2\tau$ のときの、 $A(t)$ の減少の割合は

$$\ln \frac{A(2\tau)}{A(0)} = -\gamma^2 D \delta^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3} \right) g^2 \quad (4-16)$$

となる。これは、スピンスピン格子緩和による緩和項を除いた部分である。磁化

$M_C(t)$ の変化の割合は

$$\ln \frac{|M_C(2\tau)|}{|M_C(0)|} = -\frac{2\tau}{T_2} - \gamma^2 D \delta^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3} \right) g^2 \quad (4-17)$$

となる。待ち時間 τ を固定し、磁場勾配パルス幅 δ を変化させてエコーシグナル強度を測定することにより、拡散係数 D が求められる。

5. 結果

5-1 プロトンの化学シフト値から見た水素結合状態

5-1 1 温度・溶媒依存性

バルクの水のプロトンの化学シフト値は温度による水素結合状態の変化を反映し、温度上昇にともない水素結合が弱くなるにつれ、大きく高磁場シフトすることがよく知られている。有機溶媒中の水の場合はどうであろうか。プロトンの化学シフト値の温度、及び溶媒依存性を明らかにし、有機溶媒中の水分子の水素結合状態についての情報を得る。

まず、30 °Cにおける各溶媒中の水のプロトンの化学シフト値を表5-1に示す。溶媒によって非常に大きな違いのあることが分かる。純液体中の水の場合には約4.7 ppmであるのに対し、四塩化炭素やベンゼンといった無極性溶媒中ではそれぞれ1.06 ppm、0.45 ppmという非常に高磁場にシフトしている。気相中の水分子のプロトンの化学シフトは約0.5 ppmであり¹⁹、これらの無極性溶媒中では水素結合をほとんどしていないことを表している。エントロピーの効果によって、疎水性有機溶媒中においても、水分子は単分子状に溶解していることが分かる。

ベンゼン中での値0.45 ppmは異常なまでに小さいが、この理由は環電流の効果によると考えられる。よく知られているように、ベンゼン環の π 電子と水分子のプロトンとは弱いながらも水素結合を形成し、ベンゼン分子の分子面から垂直方向に水分子のOH基が配向する。これはシミュレーション²⁹や分子間ポテンシャルの計算³⁰から明らかになっている。ベンゼン分子面の面外に位置する場合には、環電流による効果は高磁場シフトを引き起こし、その大きさは約1 ppmになる。環電流の効果のない系として、シクロヘキサン中の重水分子のD核についても、化学シフト値を測定したところ、約1.4 ppmであった。このことから、環電流の効果を除いた化学シフト値は約1.4 ppmになる

ものと考えられる。

溶媒の極性が大きくなるにつれ、化学シフト値は大きくなっていく。正確には極性ではなく水素結合能が大きくなるにつれ、シフト値は大きくなる。アセトニトリルより小さな双極子モーメントしか有しないアセトン中の方が、水のプロトンはより低磁場シフトしている。カルボキシル基がプロトンのアクセプターとなって水素結合するために、より低磁場シフトすると考えられる。

すべての有機溶媒中の水について、化学シフト値の温度依存性を図5-1に示す。ベンゼンを除くすべての溶媒中で、水のプロトンの化学シフト値は温度上昇と共に高磁場シフトする。温度上昇によって運動エネルギーが増加し、水素結合が切れた結果と考えられる。30 °Cでの化学シフト値が小さいければ小さいほど、温度依存性は小さくなっている。溶媒分子との弱い水素結合しか残っていないために、温度上昇によって水素結合が切れても、その変化の割合は小さい。ベンゼンの場合、先に述べたように環電流の効果によって、水のプロトンの化学シフト値は異常な高磁場シフトを示す。環電流の効果はベンゼン間の距離が遠ざかれば弱まるので、温度上昇によって水素結合が切れると共にベンゼン環からプロトンが遠ざかるために逆に低磁場シフトしたと考えられる。ベンゼン以外の溶媒中では、温度依存性は単調であったが、ベンゼン中では、温度によって温度依存性の大きさが大きく異なっていたことも、化学シフトが水素結合と環電流という、二つの因子に依存するためと考えられる。

5-1-2. 圧力依存性

前節で示したように、水と有機溶媒との間の水素結合相互作用に対する温度と溶媒の効果は溶質である水分子の ^1H と ^2H の化学シフトによく反映されている。温度上昇あるいは溶媒のプロトンとの親和性の減少によって水素結合が弱くなると、水のプロトンは高磁場シフトする。この節では、純液体及び有機溶媒中の水の化学シフトに対する圧力の効果を調べた。純液体中及びアセトニトリル、クロロホルム中の測定した結果を図

5-2に示した。 CH_3CN 中と CHCl_3 中での圧力増加に伴う低磁場シフトは、溶質である水分子と溶媒分子との間の水素結合相互作用が高圧下ではより強くなっていることを表わしている。常圧での化学シフト値が大きいほど圧力効果も大きい。しかし、常圧では温度効果によって顕著な低磁場シフトしているのにもかかわらず、 30°C での純液体の水中では、化学シフトの圧縮による増加の割合が意外にも小さい。この原因は圧力による水素結合ネットワークの破壊や歪みが高磁場シフトに寄与しているためである。事実、 5°C のような十分に低い温度では、水素結合が弱くなるために初期圧縮において高磁場シフトすることが直接観測された。Jonasとその共同実験者らによって報告されたとおりである³¹。

ベンゼン中の水の化学シフトに対する圧力効果は無視できる程度に小さく、その溶液中の水分子の τ_{2R} は初期圧縮ではほとんど影響を受けていない。これはベンゼンの溶媒和殻が初期圧縮されても、溶質－溶媒間相互作用にほとんど影響を与えないためと説明されるであろう。これは水分子が大きなT字型の構造³²の中に閉じ込められていることを表わしている。水中あるいはベンゼン中の水の化学シフトに対し、このような異常な圧力効果に対応した温度効果は観測されなかった。

5-2. 水分子の回転相関時間

5-2-1. 溶媒効果

疎水性有機溶媒中で、水分子が単分子状で溶解しているとすると水分子間の水素結合がないために非常に高速で回転緩和していると考えられる。表5-2に、 30°C における純液体中及び有機溶媒中の重水分子の回転相関時間 τ_{2R} を溶媒の粘度 η と共に示す。純液体中の水分子の τ_{2R} は 30°C で 2.08 ps であるのに対し、クロロホルム、ベンゼン中では 0.22 ps および 0.23 ps 、さらに四塩化炭素中では 0.096 ps と、10~20 倍もの速さで回転緩和していることが分かった。この非常に小さな回転相関時間は、疎水的環境下では

水分子が単分子状で溶解し、強い溶質－溶媒間相互作用がないことを示唆している。この結果は、化学シフトから見た水素結合状態の結果と良く一致している。

溶媒をアセトニトリルやアセトンなどの極性溶媒にすると、 τ_{2R} はそれぞれ0.63、0.83 psという、疎水性有機溶媒中より大きな値になる。水分子は、疎水性溶媒中より極性溶媒中の方が、回りにくくなっていることが分かる。しかし、粘度については極性溶媒であるアセトニトリルやアセトンの方が疎水性溶媒よりも小さい。明らかに溶媒の粘度が上がるにつれ、 τ_{2R} は小さく、つまり回転しやすくなるという、従来の流体力学的モデルでは全く説明できない溶媒依存性であることが分かる。

5-2-2. 温度効果

各溶媒中で温度を上昇させることにより水素結合を弱くしたときの水分子の τ_{2R} をまとめる。表5-3に、純液体の水分子のスピン－格子緩和時間 T_1 と回転相関時間 τ_{2R} を粘度 η と共に示す³³。粘度はMilleroらの値³⁴を用いた。温度上昇によって τ_{2R} は単調に減少、つまり回転しやすくなっていく。しかし、その値は有機溶媒中と比べるとずっと大きな値である。160 °Cという高温においても、 τ_{2R} は0.329 psであり、この値は30 °Cにおける疎水性溶媒中の値、クロロホルム中での0.230 ps、ベンゼン中での0.224 ps、四塩化炭素中での0.096 ps、よりも大きい。つまり、このような高温の水中においても水素結合は強く残っていることが分かる。

疎水性有機溶媒として、表5-4にクロロホルム中、表5-5にベンゼン中、表5-6に四塩化炭素中の水分子のスピン－格子緩和時間 T_1 と回転相関時間 τ_{2R} の温度依存性を示す。極性溶媒であるアセトン中の値は表5-7に、アセトニトリル中の値は表5-8に示す。粘度については、文献値³⁵を用いた。溶液中の水分子の τ_{2R} もまた、温度上昇と共に単調に減少する。30 °Cでの水分子の τ_{2R} の大きな溶媒中ほど、大きな温度依存性を持つこ

とが分かる。これは化学シフトの温度効果と同様の結果ある。溶媒分子との弱い水素結合しかしていないために、温度変化による水素結合状態の変化は小さく、温度依存性も小さくなると考えられる。

四塩化炭素中で観測された τ_{2R} ($= 0.096$ ps)は純液体中に比べて非常に小さく、(2-17)式によって求められる自由回転している水分子の τ_{2R} の値 τ_2^{FREE} ($= 0.048$ ps)に近い。しかし、図5-3に示した τ_{2R} のArrhenius プロットを見ると分かるように、ゼロでない活性化エネルギーが得られている。束縛を受けた回転であることを表わしている。30 °Cにおける回転の活性化エネルギーの溶媒による違いは、

$$\begin{aligned} &\text{水(19)} > \text{アセトン(11)} > \text{アセトニトリル(10)} \\ &> \text{ベンゼン(9.8)} > \text{クロロホルム(9.3)} > \text{四塩化炭素(8.6)} \end{aligned} \quad (5-1)$$

である（括弧内の数字は活性化エネルギーの値、単位は kJ mol^{-1} ）。ほぼ水素結合性の強い順に並んでおり、水素結合が回転に寄与していることを示唆している。純液体中での τ_{2R} のArrhenius プロットは直線ではなく、下に凸の曲線を描く。低温ほど水素結合性が増し、傾きが大きくなる。これは、純液体の水に特異的な現象である。

5-2-3. 圧力効果

圧力変化によって、純液体および溶液中の水分子の回転相関時間 τ_{2R} がどのように変化するかを調べた。

まず、純液体の水について、30 °Cでの回転相関時間 τ_{2R} と、並進拡散係数の逆数 $1/D$ 、および粘度 η の圧力依存性を図5-4に示す。重水の粘度はHarlowの値³⁶を、並進拡散係数はWoolfらの値³⁷を用いた。水分子の τ_{2R} は、圧縮によって減少する。つまり、回転しやすくなることが分かる。この異常な減少は、圧力によって水の液体構造が破壊されるためである。粘度は圧縮によってわずかに減少するが、すぐに増加に転じる。並進拡

散係数は、両者の間の圧力依存性を示す。圧力効果の大きさは

$$\text{回転摩擦係数} > \text{並進摩擦係数} > \text{粘度} \quad (5-2)$$

の順であり、より局所的な運動である回転が、分子間の相互作用である水素結合に大きく影響を受けていることが分かる。

これに対し、有機溶媒中の水分子については、どのような圧力依存性を示すであろうか。本研究では疎水性溶媒としてクロロホルム及びベンゼンを用い、比較として極性溶媒であるアセトニトリルを用いた。わずかに極性のある溶媒であるクロロホルム中での値は表5-9に、無極性溶媒であるベンゼン中での値は表5-10に、極性溶媒であるアセトニトリル中での D_2O の τ_{2R} の値は表5-11に溶媒の粘度と共に示した。溶媒の粘度として、クロロホルムについてはVanderHartの値³⁸、ベンゼンについてはAssaelらとCollingsらの値³⁹、アセトニトリルについてはDymondらの値⁴⁰を用いた。どの溶媒中でも共通に言えることは、純液体の水とは異なり、圧力増加と共に水分子の τ_{2R} は増加していくということである。圧縮によって平均分子間距離が縮まり、分子間相互作用が強くなって回転しにくくなることを意味する。これは、単純な有機溶媒には水のような強い構造性がないためである。水分子の τ_{2R} の圧力依存性を、溶媒分子の τ_{2R} 及び溶媒粘度 η の圧力依存性と比較する。常圧での値で規格化した溶液中の D_2O 分子と溶媒分子の τ_{2R} および η を圧力に対してプロットしたのが、図5-5から図5-7である。図5-5にクロロホルム、図5-6にベンゼン、図5-7にアセトニトリルを用いた場合の結果を示す。溶液中の D_2O の τ_{2R} の単調な増加は、以下に述べるように圧力によって溶質－溶媒分子間相互作用が強くなることで説明できる。一般的に、溶液中での τ_{2R} の増加と純液体中での τ_{2R} の減少は、回転している分子とその周りの分子との相互作用の強さが圧力によって変化することと関係している。

水素もしくは重水素の化学シフト値が増加するのと並行して、有機溶媒中の水分子の

τ_{2R} は増加する。もし、Stokes-Einstein-Debye則が溶液中の水分子の再配向運動に対して有効ならば、溶液中の水分子の τ_{2R} に対する圧力効果は、溶媒の粘度の圧力効果と同じでなければならない。図5-5から図5-7を見て分かるとおり、二つの量の圧力依存性は大きく異なっている。圧力効果の大小関係は

$$\text{溶媒粘度} > \text{溶媒分子回転} > \text{水分子回転} \quad (5-3)$$

である。水分子の τ_{2R} は溶媒粘度 η よりも、さらに溶媒分子の τ_{2R} よりも小さな圧力効果しか示さなかった。

中心の溶質分子の周りの分子環境がどの程度重要であるかを知るために、我々は溶質である水分子の回転相関時間 τ_{2R} の圧力依存性と溶媒分子の動的性質の圧力依存性とを比較する。図5-7に示したように、溶質である水分子の τ_{2R} は粘度よりも、溶媒であるアセトニトリル分子のtumblingモードの回転相関時間 $\tau_{2R}(\text{CD}_3\text{CN}/\text{CD}_3\text{CN}, \perp)$ よりも小さな圧力依存性を持つ。そして溶媒分子のspinningモードの回転相関時間 $\tau_{2R}(\text{CD}_3\text{CN}/\text{CD}_3\text{CN}, \parallel) (= 1/6D_{\parallel})$ よりも大きな依存性を持つ。ここで、 D_{\parallel} はspinningモードの拡散係数である。圧力効果の不等式

$$\tau_{2R}(\text{CD}_3\text{CN}/\text{CD}_3\text{CN}, \perp) > \tau_{2R}(\text{D}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}) \quad (5-4)$$

は、双極子モーメントが3.9 Debyeであるアセトニトリル分子同士の、反平行状態の強い双極子-双極子相互作用のためであると説明される。さらに、回転の際の分子の排除体積が大きいほど回転を遅らせるトルクは大きくなる。次の圧力効果の不等式

$$\tau_{2R}(\text{D}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}) > \tau_{2R}(\text{CD}_3\text{CN}/\text{CD}_3\text{CN}, \parallel) \quad (5-5)$$

は、同様の考え方で説明される。双極子モーメントは分子軸方向にあるため、spinning運動は双極子の向きを変えることなく起こる。それゆえ、ほとんど極性のないメチル基の回転の障壁は小さく、圧縮による平均分子間距離の減少に対してあまり敏感ではない。一方水分子は、その分子サイズは小さいけれども比較的大きな双極子モー

メントを持っており、双極子-双極子相互作用によってD₂O/CH₃CNの系がより圧縮に敏感になっている。

5-3. 水分子の並進拡散係数の溶媒効果

水分子の並進拡散係数に対する流体力学的モデルの適用限界と、水素結合の影響を明らかにするために、溶媒を換えて水素結合状態を大きく変化させ、水分子の並進拡散係数を測定した。用いた溶媒は、極性溶媒であるアセトン、アセトニトリル、わずかに極性のあるジクロロメタン、クロロホルム、無極性溶媒であるベンゼン、四塩化炭素である。30 °Cでの有機溶媒中の水分子の並進拡散係数を表5-12にまとめた。水を除いて上から粘度の小さい順に溶媒を並べた。流体力学的モデルによれば、並進拡散係数は反比例するはずであり、表5-12から流体力学的モデルに従うか否かを定性的に知ることができる。

水分子の並進拡散係数は、粘度に反比例するという単純な粘度依存性は示していない。アセトニトリルの方がアセトンよりも粘度がわずかながら大きいにもかかわらず、アセトニトリル中での値 $6.28 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ は、アセトン中での値 $4.59 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ より37%も大きい。さらに疎水性溶媒であるジクロロメタン、クロロホルム、ベンゼン、四塩化炭素の順に粘度は増加するが、並進拡散係数の値は、それぞれ 6.53×10^{-9} 、 4.98×10^{-9} 、 6.41×10^{-9} 、 $4.31 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ であり、粘度増加と共に拡散係数減少という傾向は全く見られない。水の粘度は四塩化炭素に近いが、純液体中の水分子の並進拡散係数は $2.61 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ であり、粘度では説明できない大きな違いが見られた。

水分子との比較のために、他の溶質分子、極性分子であるアセトニトリルと無極性分子であるベンゼンの拡散係数を同時に表5-12に載せた。水分子の半径は1.21 Åであるのに対し、アセトニトリルは2.06 Å、ベンゼンでは2.54 Åと、順に大きくなっていく³⁷。この表5-12によって溶質分子の大きさ及び極性の有無と並進拡散係数の粘度依存性

との関係を調べる。無極性分子であるベンゼンの拡散係数は表5-12の上から下へと進むにつれ、減少していく。流体力学的モデルに従い、単調に溶媒粘度の増加と共に並進拡散係数は減少することが分かる。同様の傾向は、大きな双極子モーメントを持つアセトニトリルの場合にも見られる。並進拡散係数の異常な粘度依存性は、溶質が水分子である場合に特異な現象である。

流体力学的モデルからのずれを定量的に比較するために、Stokes-Einstein (SE) 積もしくはWalden積⁹とよばれる量 $T/D\eta$ について議論する。表5-12の括弧内に値を示した。このSE積は(2-3a)式における $f\pi R/k_B$ という溶質分子の有効半径を表わす量である。流体力学的モデルによれば、この量は溶媒によらず一定でなければならない。

まず、ベンゼンの場合を調べる。表5-12から分かるように水中を除いてほぼ一定値(約 $220 \times 10^{11} \text{ K m}^{-2} \text{ P s}$)になっている。ベンゼンのように比較的大きく、双極子モーメントを持たない分子の場合、従来考えられてきたとおり並進拡散係数は流体力学的モデルに従うことが分かる。SE積が水中で異常に大きな値を持つのは疎水性水和によるものと考えられるが⁴²、ここでは議論しない。

次に、双極子モーメントを持つアセトニトリルの場合を考える。並進拡散係数は粘度増加と共に減少し、流体力学的モデルの予測に従っていた。しかし、SE積で定量的に比較すると、SE積は一定値ではなく、二つの値に分かれる。無極性溶媒であるベンゼン、四塩化炭素中では $160 \times 10^{11} \text{ K m}^{-2} \text{ P s}$ であるのに対し、極性溶媒もしくはわずかに極性を持つ溶媒である水、アセトン、アセトニトリル、ジクロロメタン、クロロホルム中では、より大きな $220 \times 10^{11} \text{ K m}^{-2} \text{ P s}$ という値を示す。定量的に見ると、双極子相互作用の有無によって拡散係数が影響を受けていることが分かる。

水の場合、SE積は溶媒によって大きく変化した。アセトン中で最も大きな値 $220 \times 10^{11} \text{ K m}^{-2} \text{ P s}$ をとった。この値は四塩化炭素中での値の約3倍にもなる。溶媒による

大小関係は

アセトン > アセトニトリル \approx (水) > ジクロロメタン (5-6)

\approx クロロホルム > ベンゼン > 四塩化炭素中

の順になる。純液体の水を除けば水素結合の強さの順になっている。引力的相互作用で
ある水素結合の影響によって流体力学的モデルからずれると考えられる。

6. 考察

この章は、大きく3つに分けて議論する。はじめに、従来広く用いられてきた流体力学的モデルの限界を回転相関時間 τ_{2R} および並進拡散係数 D の粘度依存性から明らかにする。回転については、温度、溶媒、圧力効果によって系統的に粘度を変化させる。運動エネルギーを変化させた場合には、回転摩擦係数は粘度に比例し、流体力学的モデルは成り立っているように見かけ上見えるが、ポテンシャルエネルギーを変化させることで、摩擦係数が粘度に単純に比例しないどころか反比例し、モデルが破綻をきたすことを示す。ポテンシャルエネルギーが大きく変化するとき、流体力学的モデルから大きくずれ、そしてそのずれは溶質分子のサイズに強く依存することを示す。並進については、ポテンシャルエネルギーを大きく変えることのできる溶媒効果によって異常な粘度依存性が並進においても観測されることを示す。溶質分子として、双極子モーメントを持つアセトニトリル、双極子モーメントを持たないベンゼン、小さくて弱い相互作用しか持たない希ガスを用いた場合の並進拡散係数の粘度依存性を水の場合と比較し、異常な粘度依存性が水素結合性にあることを明らかにする。次に、気体分子運動論を液相中の分子の並進や回転に応用したEnskogの理論およびGordonの拡張拡散理論を、疎水性有機溶媒中の水分子の並進拡散係数及び回転相関時間に対して適用し、その計算値と実測値を比較する。水素結合をしない疎水性有機溶媒中においても、摩擦係数は二体分子間衝突によってではなく、斥力及び引力的相互作用によって強く支配されていることを示す。最後に、水のプロトンの化学シフト値を水素結合の強さの指標として用いることにより、回転のみならず並進の摩擦係数に対しても、引力的相互作用が大きく影響を与えていることを明らかにする。回転相関時間と並進拡散係数の粘度依存性が大きく異なるのは、並進が溶媒分子との衝突による斥力的相互作用を受けているためであることを示す。

6-1. 分子摩擦係数に対する流体力学的モデルの限界

6-1-1 運動エネルギー変化－温度効果

流体力学的モデルに従うか否かを調べるために、回転相関時間 τ_{2R} を、粘度を温度で除した量 η/T に対してプロットしたのが、流体力学的プロットである。これを用いて、温度を変えて粘度を変化させた場合、 τ_{2R} が η/T に比例するか否かを調べる。

τ_{2R} の温度効果による流体力学的プロットを図6-1に示す。グラフから分かるように、すべての溶媒中ではほぼ直線になる。厳密には比例せず、わずかながら切片を持つ。傾きと切片の大きさを表6-1に示す。切片は自由回転した場合の値であると言われているが、実際には負の値を取ることもあり、物理的意味は明らかではない。傾きは、流体力学的モデルによると溶質分子の体積に比例する量であり、溶媒によらず一定のはずであるが、溶質－溶媒間の相互作用の強さを反映し、溶媒によって大きく異なる。傾きは純液体中では $0.65 \times 10^{-8} \text{ s K P}^{-1}$ ($P = \text{Poise}$)であるのに対し、疎水性溶媒であるクロロホルム、ベンゼン、四塩化炭素中ではそれぞれ 0.12×10^{-8} 、 0.077×10^{-8} 、 $0.022 \times 10^{-8} \text{ s K P}^{-1}$ であり、純液体中に比べてずっと小さな傾きである。極性溶媒のアセトニトリル中では純液体中とほぼ同じ傾きを示した。アセトン中では、 $1.20 \times 10^{-8} \text{ s K P}^{-1}$ という純液体中よりもさらに大きな傾きを示した。この値は、流体力学的モデルによる予測値 $0.54 \times 10^{-8} \text{ s K P}^{-1}$ よりも倍以上大きい。ここで水分子の半径としては、Woolfらの求めた 1.21 \AA という値を用いた⁴¹。純液体の水を除くとその順序は水素結合性の順になっている。

各々の溶媒中では、直線性があり、流体力学的モデルに見かけ上従っているように見えるが、溶媒によって傾きは大きく異なっており、溶質分子の体積の概念で説明することはできない。

6-1-2. ポテンシャルエネルギー変化－溶媒効果

溶媒を変えることによって粘度を変化させた場合、つまり温度（運動エネルギー）を

変えずに溶質－溶媒分子間相互作用を大きく変化させた場合、流体力学的モデルは成り立つか否かを考察する。

有機溶媒中の水分子の τ_{2R} について、図6-2に30 °Cでの溶媒効果による流体力学的プロットを示す。粘度の大きさの順序は、

アセトン<アセトニトリル<クロロホルム

<ベンゼン<四塩化炭素 (6-1)

であるのに対し、 τ_{2R} の大きさの順序は全く正反対であり、回転摩擦係数は粘度に比例するどころか逆に反比例している。溶媒分子の半径を考慮したmicroviscosityによって粘度を補正する手法⁴³もあるが、溶媒分子の半径の違いを考慮しても粘度の大小関係は変わらない。溶媒効果においては流体力学的モデルが決定的に破綻することが分かる。溶媒を変えることによって大きく引力的相互作用を変化させると、引力的相互作用の変化は粘度の変化とは同じ傾向を示さぬために、回転摩擦係数は、より回転に強く影響を与える引力的相互作用の変化に追随し、異常な粘度依存性となったものと考えられる。

6-1-3. ポテンシャルエネルギー変化－圧力効果

同一溶液系について、温度変化によって粘度を変えた場合と、圧力によって粘度を変えた場合の回転相関時間 τ_{2R} の粘度依存性の違いを調べ、その原因が何にあるかを考察する。

まず、純液体中の水分子の τ_{2R} の圧力依存性を図6-3に示す。水分子の τ_{2R} は、圧力増加によって密度が増加するにもかかわらず減少する。これは、圧力によって水素結合による正四面体の液体構造がゆがめられ、水素結合が弱められて回転しやすくなるためと考えられる。流体力学的プロットは、流体力学的モデルの予測とは大きく異なり、粘度に比例せず、曲線を描く。高い圧力領域では負の傾きを持っており、定性的にも流体力学的モデルは成り立たない。水素結合による強い構造的性が圧力によって弱められ、この

ような異常な粘度依存性を示すと考えられる。この結果はJonasらによる結果と一致する²⁵。

では、有機溶媒中の水分子の回転相関時間 τ_{2R} の粘度依存性はどうであろうか。有機溶媒として、極性溶媒であるアセトニトリル中と、極性の小さな疎水性溶媒であるクロロホルム中での結果を示す。有機溶媒中の水分子の τ_{2R} の流体力学的プロットを図6-4に示す。グラフから分かるように、純液体とは異なり、粘度増加と共に単調に増加する。ほぼ直線的に増加していく。この傾きは溶媒によって大きく異なり、アセトニトリルでは 0.19×10^{-8} 、クロロホルムでは $0.022 \times 10^{-8} \text{ s K P}^{-1}$ である。

この流体力学的プロットの直線性は流体力学的モデルの有効性を示しているように見える。しかし、流体力学的プロットは、大きな切片を有しており、 τ_{2R} は η/T に比例しておらず、厳密には流体力学的モデルは成り立っていない。また、同じ溶液系について、温度変化による粘度依存性のプロットと比較すると、溶質及び溶媒共に同じであるにもかかわらず、傾きが大きく異なっている。流体力学的モデルでは、プロットの傾きは溶質分子の体積を表わすため、温度効果でも圧力効果でも同じになるはずであるが、実際はそうになっていない。

6-1-4. 分子サイズと粘度依存性との関係

この粘度依存性の温度効果と圧力効果の違いが何に起因しているかを考察する。流体力学的プロットの傾きを表6-2で比較した。溶質が水の場合、極性溶媒であるアセトニトリルから無極性溶媒であるベンゼンまで、溶媒の極性を大きく変えているが、圧力効果と温度効果による流体力学的プロットの傾きの比 S_P/S_T は溶媒の性質によらずほぼ一定値（約0.25）である。傾きの絶対値はアセトニトリル中の方がずっと大きく、溶媒の極性による違いが現われている。溶質－溶媒分子間の引力的相互作用は傾きの大きさそのものは変えるが、傾きの温度効果と圧力効果との比は変えない。温度効果と圧力

効果との違いは、引力的相互作用とは異なる因子によって決定づけられていると考えられる。

溶質分子の大きさの影響を明らかにするために、異なる溶質分子を用いたときの流体力学的プロットの傾きを表6-2にあげて比較を行なう。水分子の半径は約1.21 Åであるのに対し、アセトニトリル、クロロホルムやベンゼンの半径は約2～2.5 Åであり、この大きさの違いの効果を考察する。溶質分子が溶媒分子と同じ大きさの場合、つまり純液体の場合を表6-2の中段に示す。本研究で用いた溶媒、アセトニトリル、クロロホルム、ベンゼンの3つの液体について流体力学的プロットの傾きの温度効果と圧力効果との比は約0.75である。さらに、より大きな溶質分子として様々な色素分子の場合と比較する。溶質として、diphenyl ether (DPE)⁴⁴、crystal violet (CV)⁴⁵、vanadyl acetylacetonate (VOAA)⁴⁶の場合を表6-2の下段に示す。溶質が非常に大きな分子の場合、温度効果と圧力効果によるプロットの傾きは一致した。温度変化でも圧力変化でも流体力学的モデルに従い、回転相関時間は粘度によって統一的に決定されることが分かる。大きな分子が回転するには溶媒分子との衝突によって溶媒分子を移動させる必要があるために、溶媒の性質である粘度ですべて説明できると考えられる。小さな溶質分子では、溶媒分子との衝突ではなく溶質－溶媒分子間の引力的・斥力的相互作用が回転に大きく寄与すると思われる。引力的相互作用は回転相関時間 τ_{2R} の絶対値を大きく変えるが、温度効果と圧力効果の違いそのものには影響を与えていないと考えられる。

6-2. 並進摩擦係数に対する流体力学的モデルの限界

6-2-1. ポテンシャルエネルギー変化－溶媒効果

溶媒効果によってポテンシャルエネルギーを大きく変化させることにより、回転摩擦係数に対する流体力学的モデルの決定的破綻を明らかにしてきた。ここでは、回転よりも斥力的相互作用の影響を受けやすいと考えられる並進摩擦係数が流体力学的モデルに

従うか否かを検証した。図6-5に30 °Cでの有機溶媒中の水分子の並進拡散係数の逆数の流体力学的プロットを示す。溶媒として、回転の場合と同じ溶媒とさらにジクロロメタンとを用いた。これまで、液相中の中性分子の並進拡散係数の逆数は粘度に比例し、比例定数は溶質の半径で決まるとされてきたが、水分子の場合は、並進についても粘度には比例せず、回転と同様に異常な粘度依存性を示すことが分かる。ただし、回転の場合には摩擦係数が粘度に反比例していたが、並進の摩擦係数は溶媒による違いは小さくなっており、回転の場合よりも粘度の影響を強く受けていると考えられる。流体力学的モデルによる予測値を図6-5中に点線で示した。水分子の半径としては、1.21 Åという値を用いた⁴¹。より傾きの大きい直線が境界条件をstickとした場合で、より傾きの小さい直線がslipとした場合である。流体力学的モデルに従うのであれば、この点線内の領域にすべての測定点が入るはずであるが、アセトンは、上に大きくはずれ、ベンゼン、四塩化炭素は下に大きくはずれており、境界条件を変えてもすべての測定点を流体力学的モデルによって説明することはできない。

6-2-2. 溶質－溶媒分子間相互作用と粘度依存性との関係

水分子の並進拡散係数の異常な粘度依存性は水の水素結合性によると考えられる。そこで異なる溶質－溶媒分子間相互作用の系について、拡散係数の粘度依存性を水の場合と比較する。溶質として大きな双極子モーメントを持つアセトニトリルを用いて双極子相互作用の影響を、無極性のベンゼンを用いて排除体積の影響を明らかにする。図6-6に水中及び有機溶媒中のベンゼン分子の30 °Cでの並進拡散係数の流体力学的プロットを示す。水中を除いて、有機溶媒中での $1/D$ は η/T にほぼ比例している。水中での異常に大きな並進摩擦係数は疎水性水和によると考えられる。極性を持たないベンゼンの場合、溶媒を換えて粘度を変えても並進摩擦係数は流体力学的モデルに従うことが分かる。これに対し、溶質として大きな双極子モーメントを持つアセトニトリルでは、図

6-7に示すように二つの直線に分かれる。より傾きの大きな直線は双極子モーメントを持つ溶媒中である。無極性溶媒であるベンゼン及び四塩化炭素中ではより小さな傾きの直線となる。これは、溶質－溶媒分子間の双極子－双極子相互作用の影響であると考えられる。しかし、この二つの直線の違いは境界条件によって説明できる比較的小さな違いである。強い双極子相互作用系であるアセトニトリル分子についても、水のような異常な粘度依存性は見られない。

6-2-3. 希ガス分子との比較

強い引力的相互作用を持つアセトニトリルの場合にも流体力学的モデルからの大きなずれは見られず、水分子の並進拡散係数の異常な粘度依存性の原因は水素結合性であると思われる。ここでは、水分子に近い小さな球形分子である希ガスの並進拡散係数の粘度依存性を水の場合と比較することで、異常な粘度依存性はその小ささにあるのではなく、水素結合性にあることを明らかにする。

図6-8にTominagaら⁴⁷の測定した有機溶媒中のキセノン、クリプトン、アルゴンの25℃での並進拡散係数の流体力学的プロットを、本研究で測定した水の結果と共に示す。キセノン、クリプトン、アルゴンの分子半径はそれぞれ2.16、2.02、1.88 Åである⁴⁸。用いた溶媒は、粘度の小さいほうから順にヘキサン、アセトン、ベンゼン、デカン、四塩化炭素、シクロヘキサンである。各分子の l/D と η/T との間に比例関係は見られないが、ほぼ η/T の一次式でフィットすることができる。溶媒として極性溶媒も無極性溶媒も共に用いているが、 η/T の増加と共に l/D が増加するという定性的な関係は成り立っている。これに対し、水の場合には、溶媒によって大きく異なり、特にアセトン中では異常に大きな並進摩擦係数を持つ。アセトンのカルボニル基の水素結合性によるものと考えられる。水分子の並進拡散係数の異常な粘度依存性はその小ささにあるのではなく、水素結合性にあることを再確認した。

6-3. 回転及び並進拡散係数に対する気体分子運動論からの拡張理論の検証

6-3-1 溶媒効果に対する衝突モデルの吟味

この節では、気体分子運動論からの拡張理論による予測値と実験値との比較を行ない、疎水性有機溶媒中の水分子の回転及び並進運動は、二体分子間の衝突によっては説明できないことを示す。

気体分子運動論からの拡張理論として、並進についてはEnskog理論が、回転についてはGordonの理論が知られている。これらの理論では、液体を高密度の気体とみなすことによって、剛体球の二体分子間の衝突頻度を求め、その衝突頻度によって回転相関時間 τ_{2R} 及び並進拡散係数 D が決定づけられると考える。衝突頻度を求めるには、分子半径と配位数が必要となる。分子半径については、30 °Cでの充填率を0.5と仮定して密度のデータ⁴⁹から求めた。配位数については、剛体球の混合体について解析的に動径分布関数が得られているので⁵⁰、先に計算した分子半径を代入して求めた。並進については衝突頻度は(2-11)式で、並進拡散係数 D は(2-12)式で求めた。回転については、規格化された衝突頻度を(2-13)式で求め、回転相関時間 τ_{2R} については、文献11の中のFig. 5から球対称分子についての結果を読み取った。

τ_{2R} の予測値を表6-3に示す。拡張拡散モデルにはM-diffusion とJ-diffusion の二つのモデルがある。二体分子間衝突によって角運動量ベクトルの向きのみが変化するM-diffusionと、向きも大きさも変化するJ-diffusion である。溶質－溶媒間には排除体積による斥力のみが考慮されているため、どの溶媒中においても非常に小さな τ_{2R} を予測する。これは、水分子のサイズの小ささと、慣性モーメントの小ささによる。極性溶媒中では、引力的な相互作用、水素結合や双極子－双極子相互作用があるために、実測値は計算値の約10 倍にもなり、拡張拡散モデルでは全く説明できない。極性溶媒のみならず、極性の小さなクロロホルムや無極性溶媒であるベンゼン中においても、実測値

は計算値の約3倍であり、拡張拡散モデルがまったく成り立っていないことが分かる。

四塩化炭素中の水において、そのオーダーが一致した。溶媒による回転相関時間 τ_{2R} の違いを、拡張拡散モデルでは定性的にも説明することができないことが分かる。疎水性溶媒中においても、水分子の回転摩擦係数を支配しているのは、分子間の衝突ではなく、引力的・斥力的相互作用、特に引力的相互作用である水素結合であると考えられる。

次に、並進の場合を考える。並進拡散係数の計算値と実測値を表6-4に示す。並進の場合、計算値は実測値の約3倍もの大きさであり、実測値は水分子の大きさから考えられる拡散係数よりもずっと小さい。溶媒による違いも、実測値での大小関係は、

$$\begin{aligned} & \text{ジクロロメタン} > \text{ベンゼン} > \text{アセトニトリル} > \text{クロロホルム} \\ & > \text{アセトン} > \text{四塩化炭素} \end{aligned} \quad (6-2)$$

であるのに対し、計算値では

$$\begin{aligned} & \text{四塩化炭素} > \text{ベンゼン} > \text{アセトン} > \text{クロロホルム} \\ & > \text{ジクロロメタン} > \text{アセトニトリル} \end{aligned} \quad (6-3)$$

となる。実測値と計算値との溶媒による大小関係には全く相関が見られない。溶媒効果に対し、定性的にもEnskog理論は成り立っていないことが分かる。疎水性有機溶媒中で、水素結合していない孤立水分子に対して、回転と同様に並進についても摩擦係数は二体分子間衝突によっては決まらず、引力的および斥力的相互作用に大きく影響を受けていることを示唆する。

6-3-2. 圧力効果に対する衝突モデルの吟味

前節では、溶媒効果による回転、並進摩擦係数の違いを二体分子間衝突モデルで説明できないことを示した。溶媒効果には、衝突の見積りににおいて溶媒分子の形状の違いによる不確定さを含みうるが、圧力効果では、同一の溶液系に対し、平均分子間距離を変えて衝突頻度を変えるため、より厳密に議論できる。

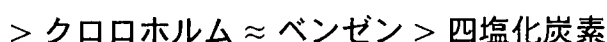
回転相関時間 τ_{2R} の圧力効果について、衝突モデルによる計算値と実測値とを表6-5に示す。M-diffusion とJ-diffusionの二つのモデルについて、計算を行なった。密度の圧力変化のデータとして、アセトニトリルについてはWoolfらの値⁵¹を、クロロホルムについてはVanderHartの値³⁸を、ベンゼンについてはSunらの値⁵²を用いた。前節と同様にして、衝突頻度を求め、 τ_{2R} を計算した。前節で述べたとおり、計算値の大きさは、疎水性溶媒であるクロロホルムやベンゼン中においても実測値の3分の1であり、絶対値そのものがモデルとは大きくかけ離れている。ここでは、さらに圧力効果について議論する。アセトニトリルとクロロホルムについては常圧と300 MPaでの値の比を、ベンゼンについては常圧と90 MPaでの比を計算値と実測値について比較した。アセトニトリル、クロロホルム、ベンゼン中で、実測値では比は各々1.62、1.43、1.20であるのに対し、計算値では各々1.13~1.48、1.02~1.20、1.01~1.11 (J-diffusion~M-diffusion)であった。すべての溶媒中で計算値は実測値よりも小さな圧力依存性しか示さなかった。圧力依存性についても、予測値は実測値よりもずっと小さく、現実の系は、衝突と衝突の間においても引力的及び斥力的ポテンシャルによる摩擦を受けていることを示唆する。

6-4. 摩擦係数に対する引力的相互作用の寄与

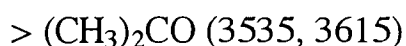
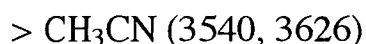
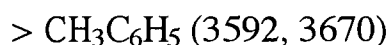
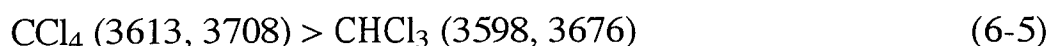
水分子の回転相関時間及び並進拡散係数の粘度依存性の異常性には、水素結合という引力的相互作用が影響を与えていることがこれまでの定性的議論によって明らかになってきた。本節では、水素結合の強さを表わす指標として、水分子のプロトンの化学シフト値を用い、回転及び並進摩擦係数に対する寄与の大きさを明らかにする。

6-4-1 回転相関時間と水素結合の強さとの相関

回転相関時間の引力的相互作用による寄与を明らかにするために、回転相関時間 τ_{2R} と水素結合の強さとの相関を調べた。図6-9に30 °Cでの有機溶媒中の重水分子の回転相関時間と軽水分子のプロトンの化学シフト値 δ とを示す。5章で示したように、水のプロトンの化学シフト値 δ は水素結合の影響を強く受けて大きく変化する。水-溶媒分子間の水素結合が強くなるにつれ低磁場シフトし、 δ は増加する。 δ の増加と共に τ_{2R} も増加しており、化学シフト値 δ と回転相関時間 τ_{2R} の間には正の相関が見られた。引力的相互作用である水素結合が水分子の回転を支配していることが分かる。ただし、ベンゼン中の水の化学シフト値は、環電流の影響で高磁場シフトして約0.4 ppmになっており、シクロヘキサン中の水の化学シフト値を用いて補正を行ない、1.4 ppmとした。化学シフト値からみた水素結合性の強さの順序は



となる。この大小関係は有機溶媒中の水分子の伸縮モードの振動数の溶媒依存性とは正反対である。ベンゼンについての補正が正しいことを示唆する。有機溶媒中における水分子の波数の大小関係は、



である⁵³。括弧内の数字はそれぞれ対称及び反対称伸縮振動の波数 (cm^{-1})である。このように、水素結合の強さと回転相関時間との間に正の相関が見られる。

温度効果及び圧力効果についても回転相関時間 τ_{2R} と化学シフト値 δ との相関を調べる。

図6-10にクロロホルムとアセトニトリル中の水分子の τ_{2R} と δ との相関を示す。温度低下によって水素結合が強まり、化学シフト値 δ が増加すると同時に回転相関時間 τ_{2R} も増加する。温度変化と圧力変化は一つの線には載らないが、定性的に、化学シフト値 δ の増加（水素結合が強くなる）とともに回転相関時間 τ_{2R} の増加が見られる。引力的相互作用の回転に対する影響が明らかである。

上で示したように、有機溶媒中の水分子の回転摩擦係数は、引力的相互作用である水素結合によって強く影響を受け、水素結合の強さに比例することを明らかにした。次に、並進の摩擦係数について議論する。

6-4-2. 並進の残余摩擦係数と水素結合の強さとの相関

回転相関時間 τ_{2R} は、溶媒効果では η/T に反比例し、流体力学的モデルは定性的にも成り立たないことがこれまで分かった。そして、回転相関時間 τ_{2R} が引力的相互作用である水素結合によって決定づけられていることを前節で明らかにした。並進拡散係数の場合、図6-5に示したように単純な溶媒依存性は示さず、回転相関時間の場合のような反比例の関係は得られなかった。並進拡散係数と、化学シフトとの相関を調べても単純な相関は見られない。

回転と並進の違いは、回転は溶媒和殻内に局在した領域での運動であるのに対し、並進は溶媒分子との衝突を繰り返しながら溶媒和殻間を移動する運動である。よって、並進は溶媒分子の衝突による寄与、斥力的相互作用による寄与は無視できないものと考えられる。

そこで、(2-10)式を用いて、並進拡散係数の実測値から求められる全摩擦係数から、流体力学的モデルの予測値を差し引くことで、引力的相互作用による寄与と考えられる残余摩擦係数 $\Delta\zeta_T$ を求めた。得られた残余摩擦係数 $\Delta\zeta_T$ と、水素結合の強さを表わすプロトンの化学シフト値 δ との相関を調べた。その結果を図6-11に示す。 τ_{2R} と同様に、

$\Delta\zeta_T$ は化学シフト値 δ の増加とともに単調に増加している。残余摩擦係数が水素結合の強さによって決まっていることが分かる。残余摩擦係数を用いることによって中性分子の並進摩擦係数に対する引力的相互作用の寄与部分を明らかにすることができた。これまで、中性分子の並進拡散係数の流体力学的プロットが流体力学モデルの予測値からずれるという実験事実を説明するのに、引力的相互作用の寄与によるという定性的な説明しかされてこなかったが、この研究によって、半定量的に、並進摩擦係数に対する引力的相互作用の寄与を議論できることを示した。

6-4-3. 回転及び並進摩擦係数に対する引力的相互作用の寄与の違い

回転相関時間及び並進の残余摩擦係数とプロトンの化学シフトとの相関から、回転及び並進摩擦係数に対し、引力的相互作用である水素結合が大きな影響を与えていることを明らかにした。しかし、図6-12にまとめて示すように、回転相関時間 τ_{2R} と並進拡散係数 D の流体力学的プロットは全く異なる傾向を持っている。並進拡散係数の逆数 $1/D$ は溶媒による違いが大きいものの、 η/T の増加と共にわずかに増加していくのに対し、回転相関時間 τ_{2R} は η/T の増加にもかかわらず大きく減少する。この違いは、二つの運動モードに対する斥力的相互作用の寄与の大きさの違いによると考えられる。並進は溶媒分子との衝突によって溶媒和殻間を移動していくために斥力的相互作用も無視することができない。並進の摩擦係数は粘度による斥力的相互作用の寄与と水素結合による引力的相互作用の寄与とが競合しているために、単純な粘度依存性も化学シフト値との相関も見られなかったと考えられる。一方、回転は溶媒和殻中での局所的な運動であり、摩擦係数を決めるのは溶質-溶媒分子間相互作用によるトルクである。溶媒分子との衝突の寄与は小さいと考えられる。 τ_{2R} が水素結合の強さに比例していることから、回転摩擦係数のほぼすべてが引力的相互作用によって決定されていることが分かる。

比較として、溶質が強い引力的相互作用を持たないベンゼンの場合を考える。図

6-13に水及び有機溶媒中のベンゼン分子の回転相関時間 τ_{2R} (Ref. 21)及び並進拡散係数の逆数 $1/D$ を η/T に対してプロットした。ベンゼン分子の場合、水中を除けば並進拡散係数はこれまで考えられてきたように η/T によって統一的に表わされている。強い引力的相互作用がないために、斥力的相互作用である粘度によって並進摩擦係数が決定されている。それに対し、ベンゼンのように強い相互作用を持たない溶質においても、回転相関時間の流体力学的プロットは大きく二つの直線に分かれた。より傾きの大きな直線は双極子モーメントを持つ溶媒中での値であり、より傾きの小さな直線は双極子モーメントを持たない溶媒中での値である。これは、溶媒分子の双極子とベンゼン分子の誘起双極子との相互作用によって回転摩擦係数が大きくなったためと考えられる。回転は引力的相互作用の寄与を強く受けるために、弱い相互作用系においても流体力学的モデルからのずれが見られることが分かる。

7. 結論

これまで、液相中での分子の受ける回転及び並進摩擦係数が流体力学的モデルに従うと仮定して、回転相関時間 τ_{2R} 及び並進拡散係数の逆数 $1/D$ は溶媒の粘度を温度で除した量 η/T に比例するとされてきた。このモデルでは、溶媒の性質を粘度 η にすべて押し込め、溶質の性質として取り入れられている排除体積によって溶質－溶媒分子間の斥力的相互作用のみが考慮され、引力的相互作用は無視されてきた。従来からよく用いられてきた温度効果だけの研究においては、温度上昇によって粘度が減少すると同時に引力的相互作用も弱まる。この理由によって、粘度と引力的相互作用のうちのどちらが摩擦係数に影響を与えているかを、温度効果だけから明らかにすることは困難であった。本研究では、強い引力的相互作用である水素結合を形成し得る水分子を溶質として選び、温度・溶媒・圧力効果により、水素結合状態を大きく変化させて τ_{2R} と D とを測定し、流体力学的モデルの限界と分子の回転および並進摩擦係数に対する引力的相互作用の寄与を実験的に明らかにした。

温度効果では、各々の溶媒中で重水分子の τ_{2R} は η/T にほぼ比例し、流体力学的モデルが成り立っているように見える。流体力学的モデルによれば、 $\tau_{2R}-\eta/T$ プロットの傾きは溶質分子の体積に比例し、溶媒によらず一定であると预言される。しかし、観測された傾きは大きな溶媒依存性を示し、極性溶媒であるアセトン中では無極性溶媒である四塩化炭素中での約10倍もの傾きが見出された。このように大きな傾きの相違は分子体積の概念で説明することはできない。

溶媒効果においては、有機溶媒中の水分子の τ_{2R} は η/T に対し比例するどころか反比例しており、回転摩擦係数に対し、流体力学的モデルが破綻している。極性溶媒の方が無極性溶媒よりも粘度が小さいにもかかわらず水分子の τ_{2R} は大きく、回転摩擦係数が溶質－溶媒分子間の引力的相互作用によって大きな影響を受けている。

並進拡散は、溶媒和殻の溶媒分子との衝突の影響（ケージ効果）を強く受けるため、並進拡散係数 D は流体力学的モデルに従うとされてきた。しかし、溶媒効果において有機溶媒中の水分子の $1/D$ は τ_{2R} と同様に全く η/T に比例せず、並進摩擦係数も異常な溶媒粘度依存性を示すことを初めて明らかにした。

異常な粘度依存性は、 τ_{2R} の圧力効果でも見られた。 τ_{2R} の η/T に対するプロットは、流体力学的モデルによれば温度効果でも圧力効果でも一致するはずであるが、実験においては、同一溶液系にもかかわらず、両者には大きなずれが見られた。 τ_{2R} の実験値は η/T に比例するのではなく、切片を持った η/T の一次式でよく整理された。

溶液中の分子の回転及び並進拡散係数を気体分子運動論による二体分子間衝突によって説明する理論として、並進についてはEnskog理論が、回転についてはGordonの理論が知られており、これらの理論による予測値と実測値とを比較した。これらの理論では、水分子の τ_{2R} および D の溶媒依存性、 τ_{2R} の圧力依存性ともに説明することはできなかった。 τ_{2R} および $1/D$ の予測値は共に実測値よりも小さな値を示し、水分子の回転及び並進摩擦係数は二体分子間衝突だけでなく、引力的相互作用の影響も強く受けていることを示している。

回転及び並進摩擦係数の異常な粘度依存性の原因が、流体力学的モデルで無視されてきた引力的相互作用の影響であることを明らかにするために、 τ_{2R} および D と水素結合の強さとの相関を調べた。水のプロトンの化学シフト値 δ を水素結合の強さの指標として用いた。溶媒を水素結合しない無極性溶媒から水素結合性の溶媒へと換えると、水素結合が強くなるために水のプロトンは低磁場シフト（ δ 増加）する。 δ の増加と共に τ_{2R} も増加しており、 τ_{2R} と水素結合の強さとの間に正の相関が見られた。同様の正の相関は圧力効果においても見られた。粘度によってではなく、引力的相互作用である水素結合によって回転摩擦係数が支配されていることを明らかにした。

実測した並進拡散係数から求められる全摩擦係数から、斥力による項（流体力学的モデルの予測値）を差し引いて、残余摩擦係数 $\Delta\zeta_T$ を導入した。引力的相互作用の寄与を表わす残余摩擦係数 $\Delta\zeta_T$ と水素結合の強さを表わす δ とは正の相関を持つことを見いだした。これにより、並進においても引力的相互作用である水素結合が強い影響を与えていることを初めて明らかにした。

分子摩擦係数が溶媒粘度に比例するという流体力学的モデルの予測は、温度効果によって粘度を変える際には見かけ上成り立っている。しかし、圧力効果、さらには溶媒効果によって粘度を変えると、この予測は成り立たず、異常な粘度依存性を示した。水素結合という強い引力的相互作用を持ち、小さな分子である水分子の場合、流体力学的モデルによって無視されてきた引力的相互作用の寄与は非常に大きい。特に、回転摩擦係数はそのほとんどすべてが引力的相互作用によって説明できる。溶媒分子との衝突の影響（ケージ効果）が強く、流体力学的モデルによく従うとされた並進摩擦係数においてさえ、斥力による寄与を除いて得られる引力による寄与、残余摩擦係数は無視できないほど大きい。これらの引力的相互作用の摩擦係数に対する寄与が大きいために、粘度と引力的相互作用の温度、溶媒、圧力依存性が異なる性格を持つ場合、摩擦係数は異常な粘度依存性を示すことを明らかにした。

謝辞

本研究を遂行するにあたって、常にご指導および助言を承りました中原先生に心より感謝の意を表します。また、多くの刺激的な議論をしていただいた、京都大学大学院理学研究科溶液界面化学研究室の皆様方にも感謝いたします。最後に、支えてくださった家族に、妻に感謝いたします。

参考文献

- ¹H. A. Kramers, *Physica* **7**, 284 (1940).
- ²G. R. Fleming and P. G. Wolynes, *Phys. Today* **43**, 36 (1990).
- ³S. Chapman and T. G. Cowling, *Mathematical Theory of Non-Uniform Gases* (Cambridge University, Cambridge, 1970).
- ⁴R. G. Gordon, *J. Chem. Phys.* **44**, 1830 (1966).
- ⁵J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.* **14**, 180 (1946).
- ⁶S. A. Rice and A. R. Allnatt, *J. Chem. Phys.* **34**, 2144 (1961).
- ⁷S. I. Smedley and L. V. Woodcock, *J. Chem. Soc. Faraday II* **6**, 955 (1974).
- ⁸J. Hubbard and L. Onsager, *J. Chem. Phys.* **67**, 4850 (1977); J. Hubbard, *ibid.* **68**, 1649 (1978).
- ⁹M. Nakahara and K. Ibuki, *J. Phys. Chem.* **90**, 3026 (1986).
- ¹⁰F. Franks, *Water* (Plenum, New York), Vols. 1-7
- ¹¹W. A. Steele, *Adv. Chem. Phys.* **34**, 1 (1976).
- ¹²F. Perrin, *J. Phys. Radium* **5**, 497 (1934).
- ¹³C. -Hu and R. Zwanzig, *J. Chem. Phys.* **60**, 4354 (1974).
- ¹⁴W. G. Rothschild, *Dynamics of Molecular Liquids* (Wiley, New York, 1984).
- ¹⁵M. Nakahara, *Rev. High Pres. Sci. Tech.* **1**, 195 (1992).
- ¹⁶P. Stilbs, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **19**, 1 (1987).
- ¹⁷A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism* (Oxford University, Oxford, 1961).

- ¹⁸H. Fukui, K. Miura, and H. Matsuda, J. Chem. Phys. **96**, 2039 (1991).
- ¹⁹J. C. Hindman, J. Chem. Phys. **44**, 4582 (1966).
- ²⁰J. McConnell, *The Theory of Nuclear Magnetic Relaxation in Liquids* (Cambridge University, Cambridge, 1987).
- ²¹C. Wakai and M. Nakahara, Bull. Chem. Soc. Jpn. **69**, 853 (1996).
- ²²(a)R. P. W. J. Struis, J. de Bleijser, and J. C. Leyte, J. Phys. Chem. **91**, 1639 (1987); (b)D. Lankhorst, J. Schrieffer, and J. C. Leyte, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **86**, 215 (1982).
- ²³R. Eggenberger, S. Gerber, H. Huber, D. Searles, and M. Welker, J. Chem. Phys. **97**, 5898 (1992).
- ²⁴Y. Lee and J. Jonas, J. Chem. Phys. **57**, 4233 (1972).
- ²⁵J. Jonas, T. DeFries, and D. J. Wilbur, J. Chem. Phys. **65**, 582 (1976).
- ²⁶(a)R. P. W. Struis, J. de Bleijster, and J. C. Leyte, J. Phys. Chem. **91**, 1639 (1987); (b)D. Lankhorst, J. Schrieffer, and J. C. Leyte, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **86**, 215 (1982).
- ²⁷G. A. Gaballa and G. W. Neilson, Mol. Phys. **50**, 97 (1983).
- ²⁸E. O. Stejskal and J. E. Tanner, J. Chem. Phys. **42**, 288 (1965).
- ²⁹P. Linse, G. Karlström, and B. Jönsson, J. Am. Chem. Soc. **106**, 4096 (1984).
- ³⁰(a)G. Karlström, P. Linse, A. Wallqvist, and B. Jönsson, J. Am. Chem. Soc. **105**, 3777 (1983); (b)J. L. Brédas and G. B. Street, J. Chem. Phys. **90**, 7291 (1989); (c)B. V. Cheney and M. W. Schultz, *ibid.* **94**, 6268 (1990).
- ³¹J. W. Linowski, N. I. Liu, and J. Jonas, J. Chem. Phys. **65**, 3383 (1976).

- ³²M. Misawa and T. Fukunaga, J. Chem. Phys. **93**, 3495 (1990).
- ³³M. Nakahara and C. Wakai, J. Mol. Liq. **65/66**, 149 (1995).
- ³⁴F. J. Millero, R. Dexder, and E. Hoff, J. Chem. Eng. Data **16**, 85 (1971).
- ³⁵D. S. Viswanath and G. Natarajan, *Data Book on the Viscosity of Liquids* (Hemisphere, New York, 1989).
- ³⁶A. Harlow, Ph. D. thesis, London University, 1970.
- ³⁷L. A. Woolf, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I **72**, 1267 (1976).
- ³⁸D. L. VanderHart, J. Chem. Phys. **60**, 1858 (1974).
- ³⁹(a)M. J. Assael, M. Papadaki, and W. A. Wakeham, Int. J. Thermophys. **12**, 449 (1991); (b)A. F. Collings and E. McLaughlin, Trans. Faraday Soc. **67**, 340 (1971).
- ⁴⁰J. H. Dymond, M. A. Awan, N. F. Glen, and J. D. Isdale, Int. J. Thermophys. **12**, 433 (1991).
- ⁴¹A. J. Easteal and A. Woolf, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I **81**, 1031 (1985).
- ⁴²M. Nakahara, C. Wakai, Y. Yoshimoto, and N. Matubayasi, J. Phys. Chem. **100**, 1345 (1996).
- ⁴³A. Gierer and K. Wirtz, Z. Naturforsch. A **8**, 532 (1953).
- ⁴⁴D. Lilge, W. Eimer, and T. Dorfmueller, J. Chem. Phys. **86**, 391 (1987).
- ⁴⁵(a)D. Ben-Amotz and C. B. Harris, J. Chem. Phys. **86**, 4856 (1987); (b)D. Ben-Amotz, R. Jeanloz, and C. B. Harris, *ibid.* **86**, 6119 (1987).
- ⁴⁶J. Hwang, D. Kivelson, and W. Plachy, J. Chem. Phys. **58**, 1753 (1973).
- ⁴⁷(a)D. F. Evans, T. Tominaga, and C. Chan, J. Solution Chem. **8**, 461 (1979);

(b)D. F Evans, T. Tominaga, and H. T. Davis, J.Chem. Phys. **74**, 1298 (1981).

⁴⁸A. Bondi, J. Phys. Chem. **68**, 441 (1964).

⁴⁹Chemical Society of Japan, *Kagaku Binran* (Maruzen, Tokyo, 1993), Part II.

⁵⁰J. L. Lebowitz and J. S. Rowlinson, J. Chem. Phys. **41**, 133 (1964).

⁵¹R. L. Hurle and L. A. Woolf, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I **78**, 2233
(1982).

⁵²T F. Sun, P. J. Kortbeek, N. J. Trappeniers, and S. N. Biswas, Phys. Chem.
Liq. **16**, 163 (1987).

⁵³P Saumagne and M. L. Josien, Bull. Soc. Chim. Fr. **1958**, 813 (1958).

表3-1 用いた溶媒の物性値 (粘度 η^a 、比誘電率 ϵ/ϵ_0^b 、双極子モーメント μ^b)

	H ₂ O	(CH ₃) ₂ CO	CH ₃ CN	CH ₂ Cl ₂	CHCl ₃	C ₆ H ₆	CCl ₄
η/cP (30°C)	0.799 (0.973) ^c	0.292	0.324	0.395	0.511	0.562	0.847
ϵ/ϵ_0 (20°C)	80.1	20.7 ^d	37.5	7.77 ^e	4.81	2.28	2.24
μ/D	1.85	2.90	3.92	1.62	1.01	0	0

^aFrom D. S. Viswanath and G. Natarajan, *Data Book on the Viscosity of Liquids* (Hemisphere, New York, 1989).

^bFrom the Chemical Society of Japan, *Kagaku Binran* (Maruzen, Tokyo, 1993), Part II.

^cViscosity of D₂O, from F. J. Millero, R. Dexder, and E. Hoff, J. Chem. Eng. Data **16**, 85 (1971).

^d25 °C

^e10 °C

表3-2 高圧NMRプローブの性能比較

	$T_1(^{14}\text{N}); \text{CD}_3\text{CN}$		$T_1(^2\text{H}); \text{CDCl}_3$	
	Jonas et.al. ^a	This work	VanderHart ^b	This work
濃度(%)	100	100	100	20
積算回数	64	16	32	16
S/N 比	12	>100	—	>500
測定誤差(%)	10	1	4	3

^aFrom J. Jonas, T. DeFries, and D. J. Wilbur, J. Chem. Phys. **65**, 582 (1976).

^bFrom D. L. VanderHart, J. Chem. Phys. **60**, 1858 (1974).

表5-1. 純液体中及び有機溶媒中の水分子のプロトンの化学シフト値とその温度依存性

	H ₂ O	(CD ₃) ₂ CO	CD ₃ CN	CDCl ₃	C ₆ D ₆	CCl ₄
δ(ppm)	4.714	2.795	2.120	1.573	0.45	1.062
-dδ/dT (ppm/K)	10.2	8.41	4.08	2.81	-0.318	1.19

表5-2. 純液体および有機溶媒中の重水分子の回転相関時間 τ_{2R} と溶媒粘度 η ^a

solvent	η (cP)	τ_{2R} (ps)
(CH ₃) ₂ CO	0.292	0.826
CH ₃ CN	0.324	0.625
CHCl ₃	0.511	0.230
C ₆ H ₆	0.562	0.224
CCl ₄	0.847	0.0959
D ₂ O	0.973 ^b	2.08

^aFrom D. S. Viswanath and G. Natarajan, *Data Book on the Viscosity of Liquids*, Hemisphere, New York, (1989).

^bFrom F. J. Millero, R. Dexder, and E. Hoff, *J. Chem. Eng. Data* **16**, 85 (1971).

表5-3. 純液体中の重水分子の回転相関時間 τ_{2R} 及び粘度 η^a の温度変化

T (°C)	τ_{2R} (ps)	η (cP)	T (°C)	τ_{2R} (ps)	η (cP)
-24	23.7	7.94	50	1.34	0.652
-22	19.9	6.97	55	1.23	0.599
-20	16.9	6.17	60	1.10	0.553
-18	14.5	5.49	65	1.02	0.512
-16	12.7	4.91	70	0.944	0.477
14	11.2	4.41	75	0.881	0.449
12	9.91	3.99	80	0.802	0.418
10	8.79	3.62	100	0.606	0.333
-5	6.84	2.89	105	0.566	0.316
0	5.43	2.37	110	0.539	0.301
1	5.26	2.28	115	0.507	0.287
5	4.49	1.97	120	0.483	0.274
10	3.76	1.67	125	0.456	0.263
15	3.20	1.43	130	0.433	0.252
20	2.78	1.25	135	0.416	0.242
25	2.37	1.10	140	0.393	0.233
30	2.08	0.973	145	0.377	0.224
35	1.86	0.871	150	0.360	0.216
40	1.66	0.786	155	0.344	0.208
45	1.47	0.713	160	0.329	0.201

^aF. J. Millero, R. Dexder, and E. Hoff, J. Chem. Eng. Data **16**, 85 (1971).

表5-4. クロロホルム中の重水分子のスピン-格子緩和時間 T_1 、回転相関時間 τ_{2R} 及び溶媒粘度 η の温度変化

T (°C)	T_1 (s)	τ_{2R} (ps)	η ^a (cP)
-40	1.09	0.653	1.255
-20	1.55	0.461	0.918
0	2.12	0.336	0.706
20	2.64	0.271	0.565
30	3.10	0.230	0.511
40	3.48	0.204	0.466
50	4.29	0.166	0.427

^aFrom D. S. Viswanath and G. Natarajan, *Data Book on the Viscosity of Liquids*, Hemisphere, New York, (1989).

表5-5. ベンゼン中の重水分子のスピン-格子緩和時間 T_1 、回転相関時間 τ_{2R} 及び溶媒粘度 η の温度変化

T (°C)	T_1 (s)	τ_{2R} (ps)	η^a (cP)
10	2.34	0.304	0.768
20	2.75	0.259	0.651
30	3.18	0.224	0.562
40	3.64	0.196	0.492
50	3.90	0.183	0.436
60	4.29	0.166	0.396

^aFrom D. S. Viswanath and G. Natarajan, *Data Book on the Viscosity of Liquids*, Hemisphere, New York, (1989).

表5-6. 四塩化炭素中の重水分子のスピン-格子緩和時間 T_1 、回転相関時間 τ_{2R} 及び
溶媒粘度 η の温度変化

T (°C)	T_1 (s)	τ_{2R} (ps)	η ^a (cP)
10	6.01	0.118	1.129
30	7.43	0.0959	0.847
40	8.62	0.0826	0.743

^aFrom D. S. Viswanath and G. Natarajan, *Data Book on the Viscosity of Liquids*, Hemisphere, New York, (1989).

表5-7 アセトン中の重水分子のスピン-格子緩和時間 T_1 、回転相関時間 τ_{2R} 及び溶媒粘度 η の温度変化

T (°C)	T_1 (s)	τ_{2R} (ps)	η ^a (cP)
-40	0.218	3.27	0.676
-30	0.285	2.50	0.580
-20	0.351	2.03	0.504
-10	0.424	1.68	0.444
0	0.512	1.39	0.395
10	0.609	1.17	0.354
20	0.732	0.973	0.320
30	0.862	0.826	0.292
40	1.000	0.712	0.268
50	1.134	0.628	0.247

^aFrom D. S. Viswanath and G. Natarajan, *Data Book on the Viscosity of Liquids*, Hemisphere, New York, (1989).

表5-8. アセトニトリル中の重水分子のスピン-格子緩和時間 T_1 、回転相関時間 τ_{2R}
及び溶媒粘度 η の温度変化

T (°C)	T_1 (s)	τ_{2R} (ps)	η ^a (cP)
-40	0.330	2.16	0.790
-30	0.425	1.68	0.675
-20	0.519	1.37	0.584
10	0.628	1.13	0.510
0	0.727	0.979	0.450
10	0.876	0.813	0.401
20	1.02	0.698	0.359
30	1.13	0.625	0.324
40	1.34	0.531	0.295
50	1.50	0.475	0.269

^aFrom D. S. Viswanath and G. Natarajan, *Data Book on the Viscosity of Liquids*, Hemisphere, New York, (1989).

表5-9. クロロホルム中の重水分子のスピン-格子緩和時間 T_1 、回転相関時間 τ_{2R} 及び溶媒粘度 η の圧力変化

p (MPa)	T_1 (s)	τ_{2R} (ps)	η ^a (cP)
0.1	3.14	0.227	0.511
50	2.96	0.241	0.664
100	2.72	0.262	0.843
150	2.61	0.273	1.04
200	2.42	0.294	1.27
250	2.32	0.307	1.51
300	2.20	0.324	1.78

^aFrom D. L. VanderHart, J. Chem. Phys. **60**, 1858 (1974).

表5-10. ベンゼン中の重水分子のスピン-格子緩和時間 T_1 、回転相関時間 τ_{2R} 及び溶媒粘度 η の圧力変化

p (MPa)	T_1 (s)	τ_{2R} (ps)	η^a (cP)
0.1	3.88	0.184	0.563
20	3.84	0.185	0.664
40	3.72	0.191	0.777
60	3.54	0.201	0.900
80	3.29	0.217	1.03
90	3.23	0.220	1.10

^aFrom (a)M. J. Assael, M. Papadaki, and W. A. Wakeham, Int. J. Thermophys. **12**, 449 (1991); (b)A. F. Collings and E. McLaughlin, Trans. Faraday Soc. **67**, 340 (1971).

表5-11. アセトニトリル中の重水分子のスピン-格子緩和時間 T_1 、回転相関時間 τ_{2R} 及び溶媒粘度 η の圧力変化

p (MPa)	T_1 (s)	τ_{2R} (ps)	η^a (cP)
0.1	1.19	0.599	0.324
50	1.09	0.654	0.437
100	0.987	0.722	0.526
150	0.909	0.783	0.627
200	0.850	0.838	0.731
250	0.798	0.892	0.825
300	0.732	0.973	0.929

^aFrom J. H. Dymond, M. A. Awan, N. F. Glen, and J. D. Isdale, Int. J. Thermophys. **12**, 433 (1991).

表5-12. 30 °Cにおける水及び有機溶媒中の水、アセトニトリル、ベンゼン分子の並進拡散係数 D とStokes-Einstein 積（括弧の中）

solvent	η ^a (cP)	D (10^{-9} m ² s ⁻¹)		
		H ₂ O (1.21 Å) ^b	CH ₃ CN (2.06 Å) ^b	C ₆ H ₆ (2.54 Å) ^b
(CD ₃) ₂ CO	0.292	4.59 (226) ^c	4.71 (221) ^c	4.26 (244) ^c
CD ₃ CN	0.324	6.28 (149) ^c	3.81 ^d (245) ^c	4.07 (230) ^c
CD ₂ Cl ₂	0.395	6.53 (118) ^c	3.79 (202) ^c	3.11 (247) ^c
CDCl ₃	0.511	4.98 (119) ^c	2.79 (212) ^c	2.44 (243) ^c
C ₆ D ₆	0.562	6.41 (84) ^c	3.36 (161) ^c	2.39 ^e (225) ^c
CCl ₄	0.847	4.31 (83) ^c	2.32 (154) ^c	1.77 (202) ^c
H ₂ O	0.797	2.61 (146) ^c	—	—
D ₂ O	0.973 ^f	2.19 ^g (142) ^c	1.51 (206) ^c	1.06 ^h (312) ^c

^aViscosities are for non-deuterated solvents except for water, and the isotope effect is neglected. The data are from D. S. Viswanath and G. Natarajan, *Data Book on the Viscosity of Liquids* (Hemisphere, New York, (1989).

^bEffective radius taken from A. J. Easteal and A. Woolf, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 **81**, 1031 (1985)..

^cStokes-Einstein products $T/D\eta$ in 10^{11} K m⁻² P⁻¹ s.

^dNeat CH₃CN.

^eNeat C₆H₆.

^fFrom J. J. Millero, R. Dexder, and E. Hoff, J. Chem. Eng. Data, **16**, 85 (1971).

^gCalculated from D for H₂O in neat liquid multiplied by a factor 0.84; this value is the ratio of D values for HDO in D₂O and H₂O reported in J. S. Murday and R. M. Corrs, J. Chem. Phys. **53**, 4724 (1970).

^hFrom M. Nakahara, C. Wakai, Y. Yoshimoto, and N. Matubayasi, J. Phys. Chem. **100**, 1345 (1996).

表6-1. 有機溶媒中の重水分子の回転相関時間の流体力学的プロットの傾きSと切片

τ_{2R}^0

	D ₂ O	(CH ₃) ₂ CO	CH ₃ CN	CHCl ₃	C ₆ H ₆	CCl ₄
S (10 ⁻⁸ s K P ⁻¹)	0.65	1.20	0.65	0.12	0.11	0.022
τ_{2R}^0 (ps)	0.079	-0.350	-0.088	0.034	0.004	0.003

表6-2. 温度変化と圧力変化による流体力学的プロットの傾きの比較

(S_T , 温度変化による傾き; S_p , 圧力変化による傾き)

Solute	Solvent	S_T (10^{-8} s K P $^{-1}$)	S_p (10^{-8} s K P $^{-1}$)	Ratio S_p / S_T
D ₂ O	D ₂ O	0.65	—— ^a	—— ^a
D ₂ O	CH ₃ CN	0.65	0.19	0.29
D ₂ O	CHCl ₃	0.12	0.022	0.18
D ₂ O	C ₆ H ₆	0.077	0.022	0.29
CH ₃ CN ^b	CH ₃ CN	0.82	0.64	0.78
CDCl ₃ ^b	CHCl ₃	0.65	0.49	0.75
C ₆ D ₆ ^b	C ₆ H ₆	0.28	0.21	0.75
DPE ^c	DPE	5.2	5.2	1.0
CV ^d	C ₃ H ₇ OH	0.34	0.34	1.0
VOAA ^e	CCl ₄ ^f	——	——	1.0

^aNo linear relation.

^bFrom C. Wakai and M. Nakahara, J. Chem. Phys. **100**, 8347 (1994).

^cDPE is diphenyl ether. Data from D. Lilge, W Eimer, and T Dorfmueller, J. Chem. Phys. **86**, 391 (1987).

^dCV is Crystal Violet. Data from (a)D. Ben-Amotz and C. B. Harris, J. Chem. Phys. **86**, 4856 (1987); (b)D. Ben-Amotz, R. Jeanloz, and C. B. Harris, *ibid.* **86**, 6119 (1987).

^eVOAA is vanadyl acetylacetonate. Data from J. Hwang, D. Kivelson, and W Plachy, J. Chem. Phys. **58**, 1753 (1973).

^fSuch other solvents as toluene, CS₂, and p-cymene are also studied.

表6-3. 有機溶媒中の水分子の回転相関時間 τ_{2R} の実測値と拡張拡散理論の計算値^aとの比較—溶媒効果

	$g(\sigma_{AB})$	β^*	τ_{2R} (fs)		
			M-diffusion	J-diffusion	Measured
(CH ₃) ₂ CO	4.20	0.99	82	62	826
CH ₃ CN	4.41	1.33	90	63	609
CHCl ₃	4.16	0.87	73	62	230
C ₆ H ₆	4.03	0.82	71	62	186
CCl ₄	3.87	0.72	78	63	96

^aParameters used are $\sigma_{AB} = 3.85, 3.60, 3.93, 4.02$, and 4.08 Å for acetone, acetonitrile, chloroform, benzene, and carbon tetrachloride, respectively. These values are selected to satisfy the assumption that the occupation ratio is equal to 0.5 at 30 °C and atmospheric pressure. The μ_{AB} values are 2.47×10^{-26} , 2.23×10^{-26} , 2.85×10^{-26} , 2.65×10^{-26} , and 2.94×10^{-26} kg for acetone, acetonitrile, chloroform, benzene, and carbon tetrachloride, respectively. The moment of inertia I_A is the average of moments of inertia about three principal axes. $I_A = (5.67+3.83+1.84) \times 10^{-47}/3$ kg m² = 3.78×10^{-47} kg m².

^bCollision frequency normalized by $(I/k_B T)^{1/2}$. The values of $g(\sigma_{AB})$, which are the pair correlation functions at contact, are obtained from the Percus and Yevick equation for a binary mixture of hard spheres.

表6-4. 有機溶媒中の水分子の並進拡散係数 D のEnskog理論による計算値^aと実測値との比較

solvent	$D (10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1})$	
	Calculated	This work
$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	18.7	4.59
CD_3CN	14.0	6.28
C_6D_6	19.2	6.41
CD_2Cl_2	15.2	6.53
CDCl_3	17.0	4.98
CCl_4	19.9	4.31

^aParameters used are $\sigma_{\text{AB}} = 3.74 \text{ \AA}$ and $\mu_{\text{AB}} = 2.69 \times 10^{-26} \text{ kg}$ for dichloromethane. For other solvents, the parameters are shown in Table 6-4.

表6-5. 有機溶媒中の水分子の回転相関時間の実測値と拡張拡散理論による計算値^aとの比較－圧力効果

	p (MPa)	$g(\sigma_{AB})$	β^*	τ_{2R} (fs)		
				M-diffusion	J-diffusion	Measured
CH ₃ CN	0.1	4.41	1.33	90	63	599
	300	6.64	2.36	133	72	973
(ratio)				(1.48)	(1.13)	(1.62)
CHCl ₃	0.1	4.16	0.87	73	62	227
	300	5.11	1.24	88	63	324
(ratio)				(1.20)	(1.02)	(1.43)
C ₆ H ₆	0.1	4.03	0.82	71	62	184
	90	4.64	1.01	79	62	220
(ratio)				(1.11)	(1.01)	(1.20)

^aDensity data of acetonitrile are from R. L. Hurle and L. A. Woolf, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 **78**, 2233 (1982). Density data of chloroform are from D. L. VanderHart, J. Chem. Phys. **60**, 1858 (1974). Density data of benzene are from T. F. Sun, P. J. Kortbeek, N. J. Trappeniers, and S. N. Biswas, Phys. Chem. Liq. **16**, 163 (1987). Other parameters used are shown Table 6-4.

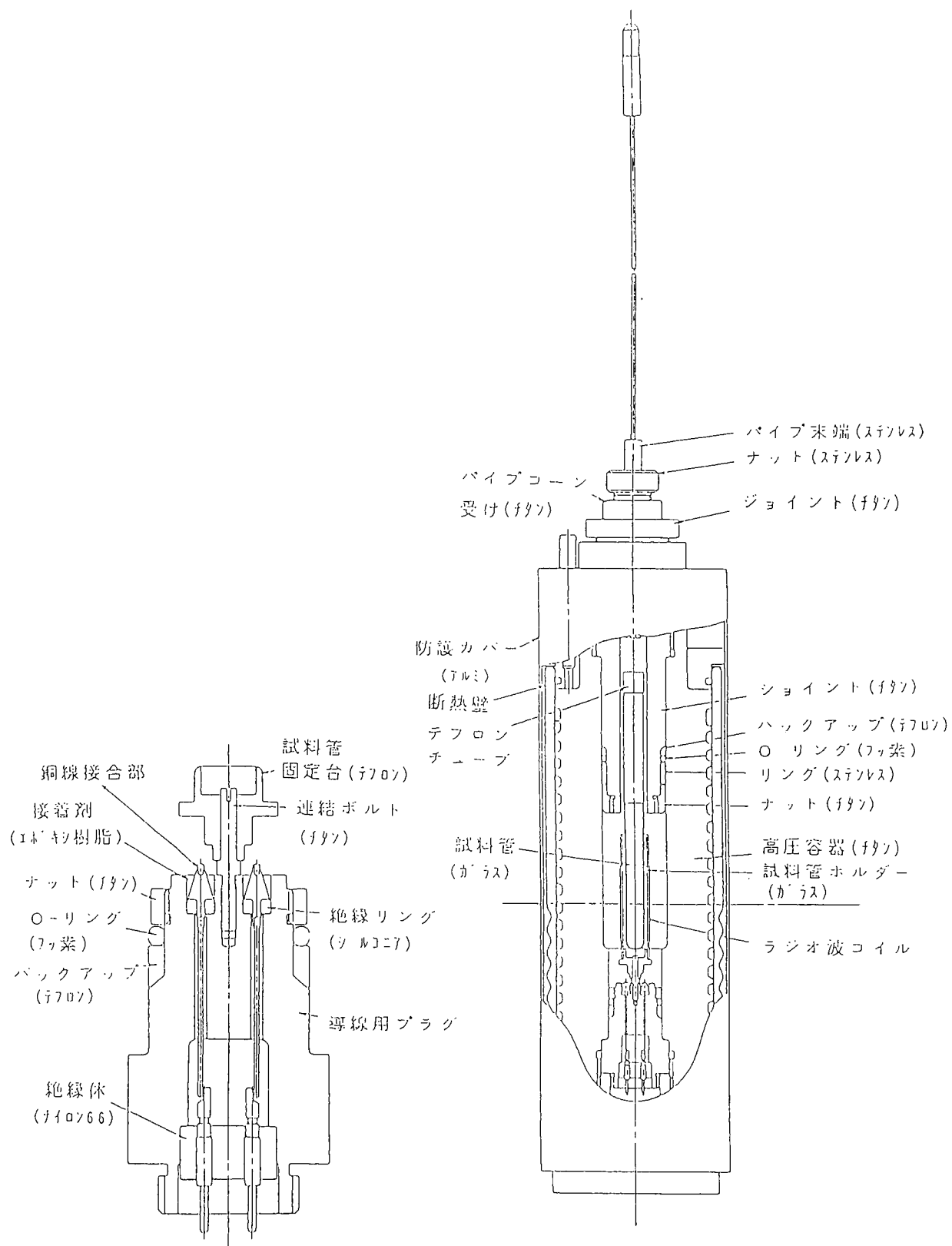


図3-1 高圧NMRプローブの内部

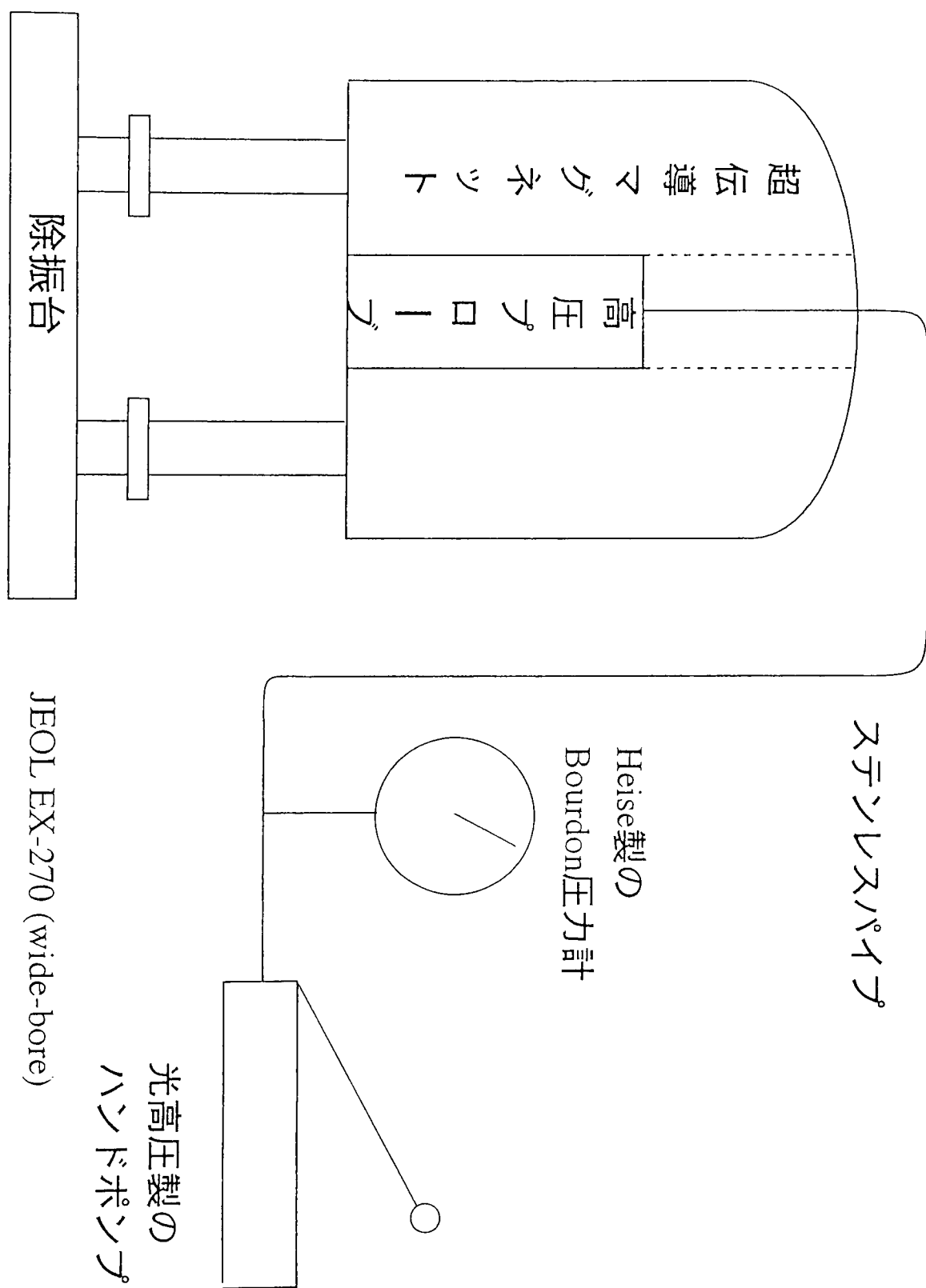


図3-2 高圧NMR装置の配置図

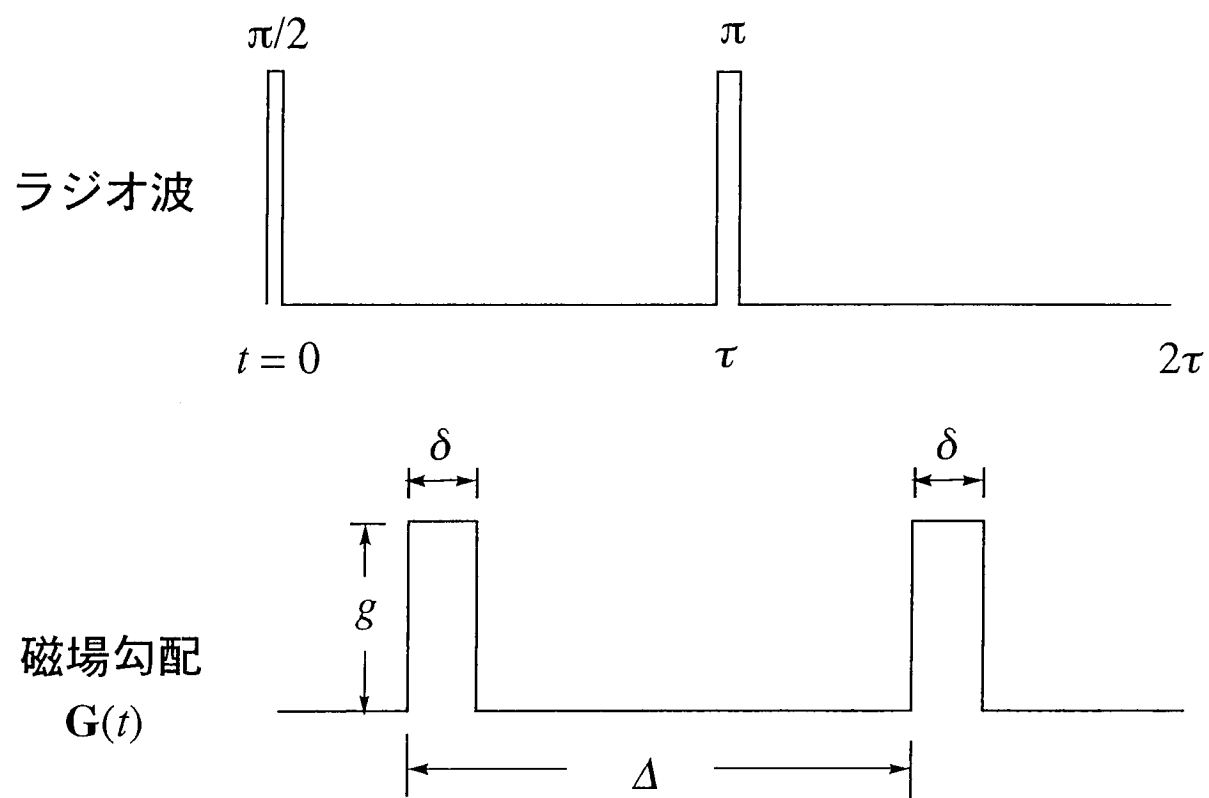


図3-3. パルス磁場勾配法のパルスシーケンス

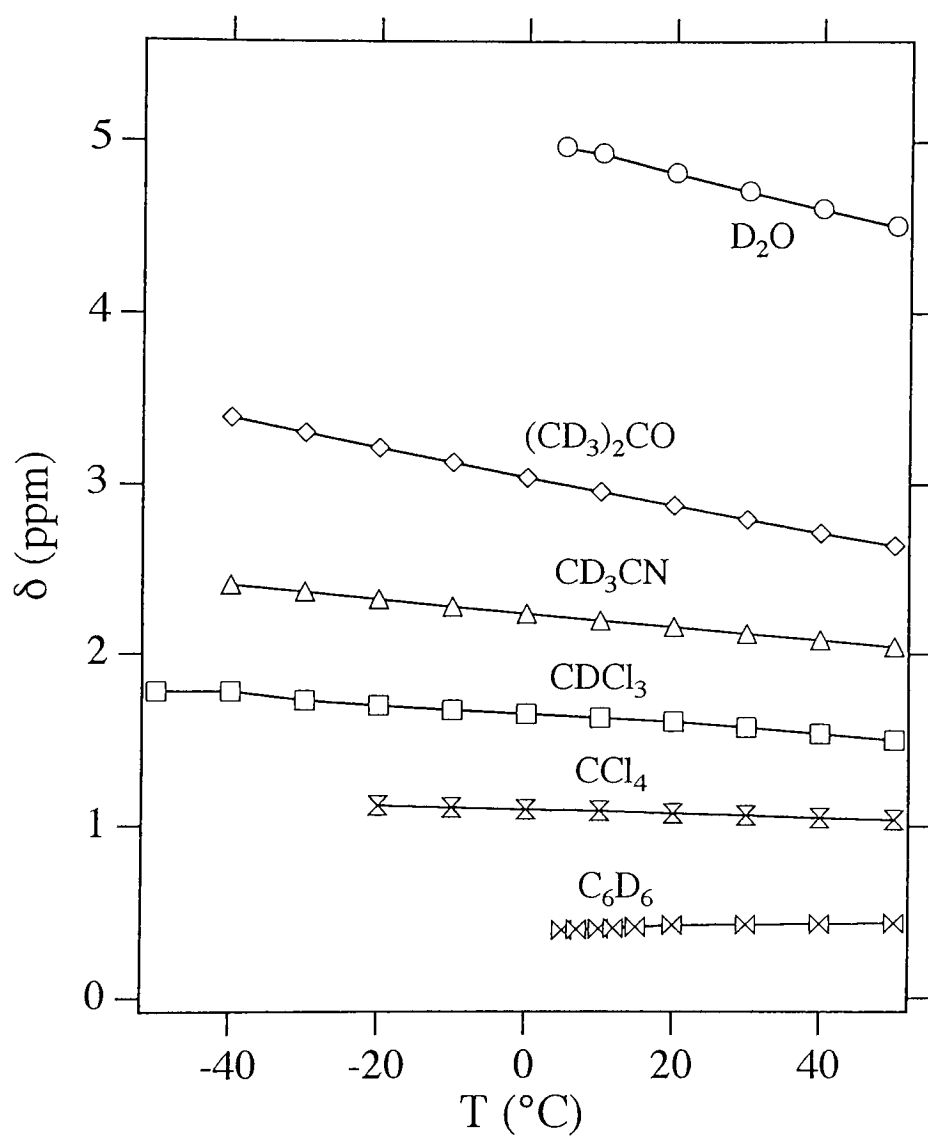


図5-1
純液体中及び有機溶媒中の水のプロトンの
化学シフトの温度依存性

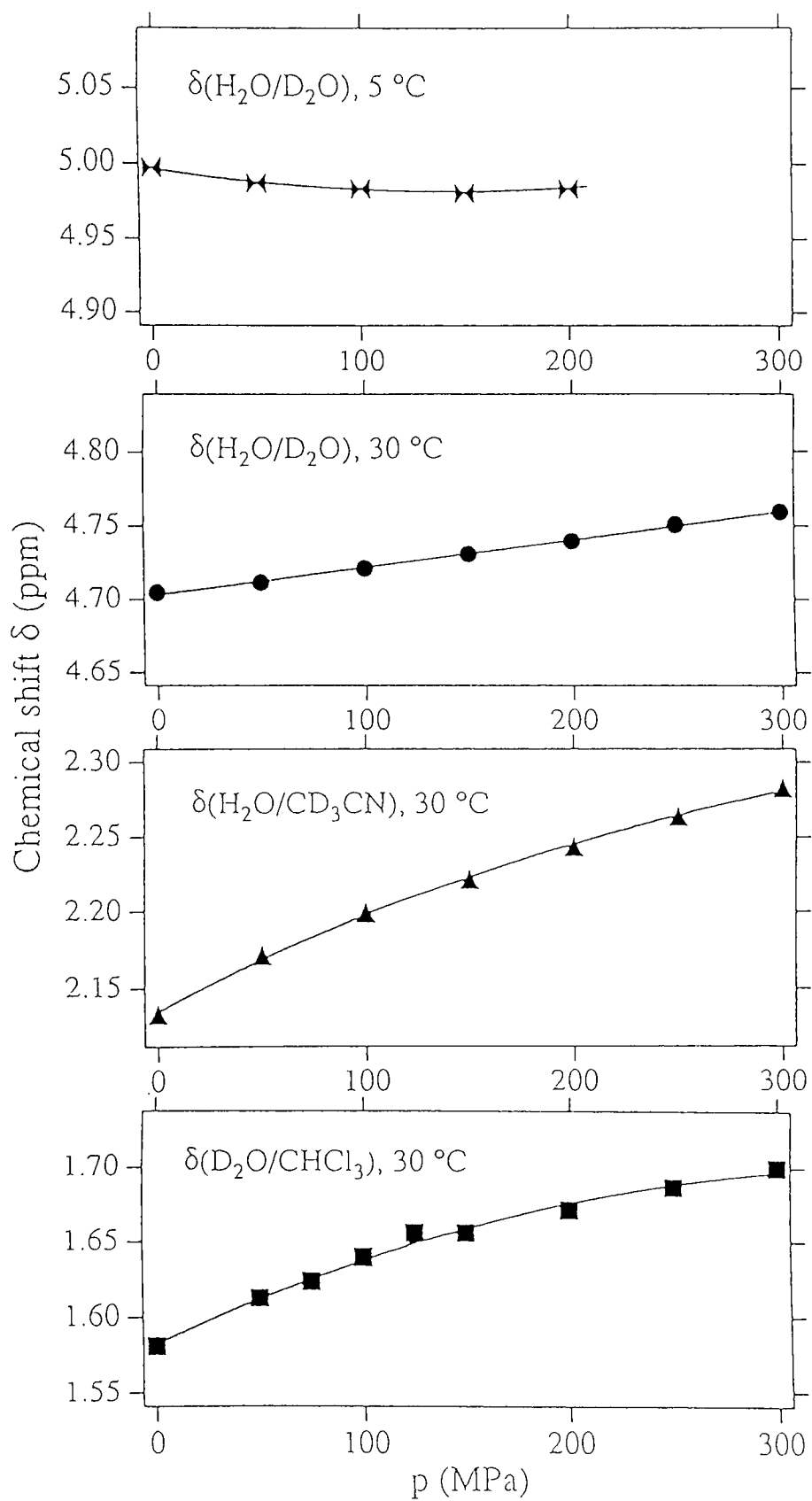


図5-2. 純液体中およびアセトニトリル、クロロホルム中の水分子の ^1H 及び ^2H の化学シフト値の圧力依存性

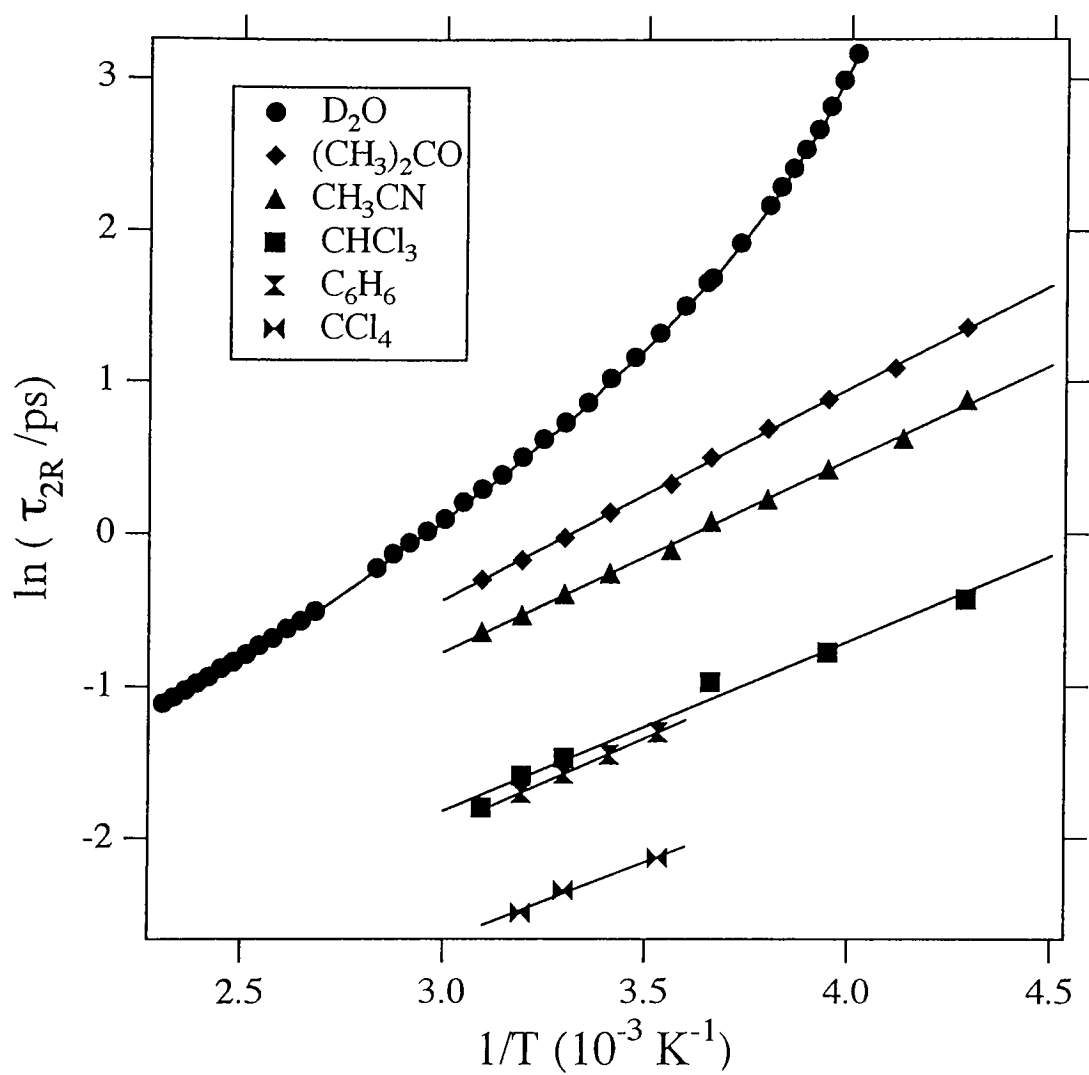


図 5-3.
純液体及び有機溶媒中の水分子の回転相関時間の
アレニウスプロット

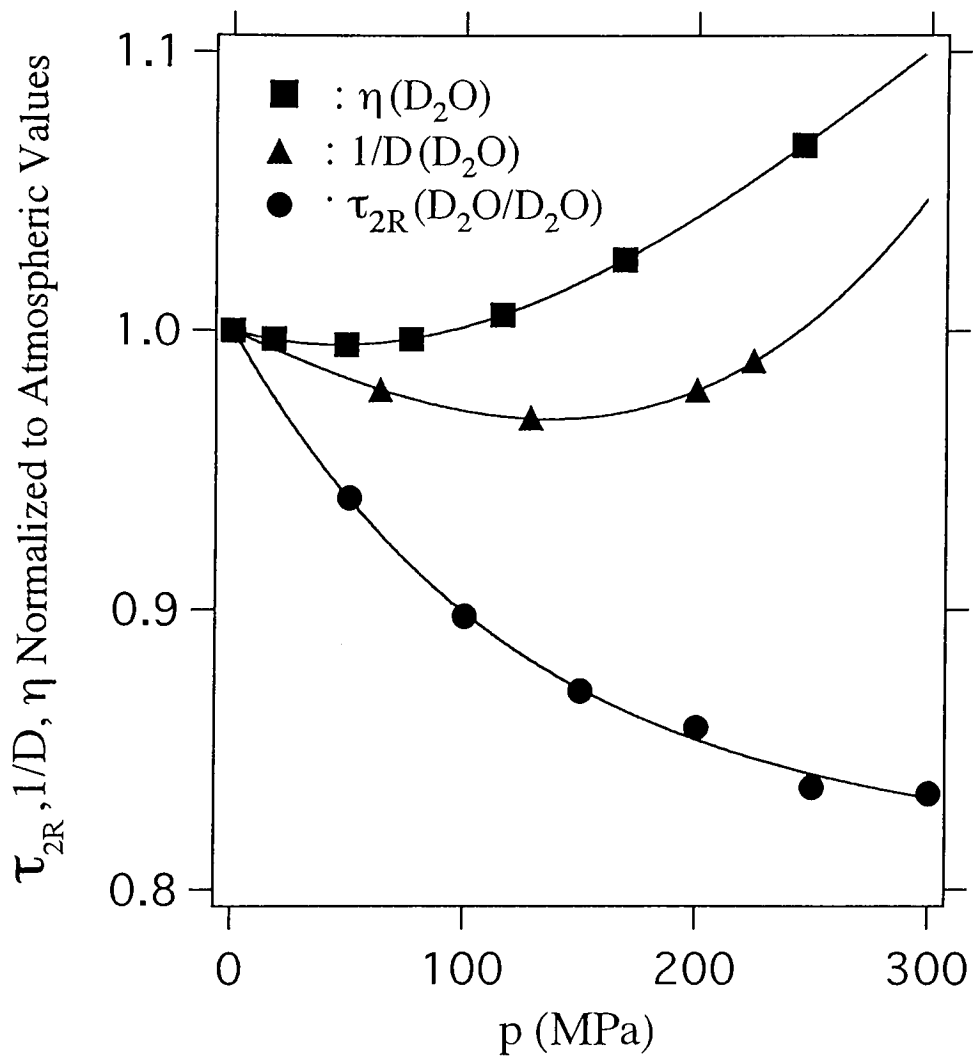


図 5-4.
純液体中の水分子の回転相関時間、並進拡散係数、
粘度の圧力依存性

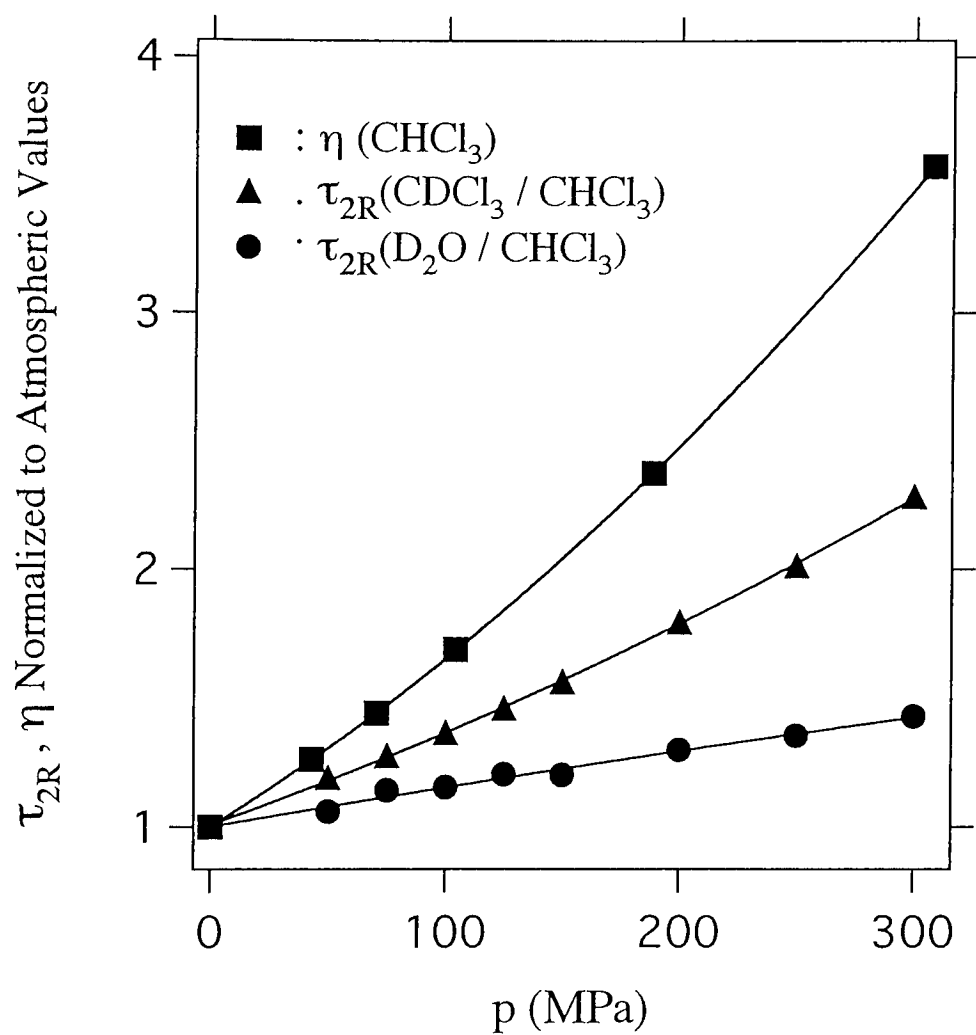


図 5-5.
クロロホルム中の水分子及びクロロホルム分子の回転相関時間、
溶媒粘度の圧力依存性

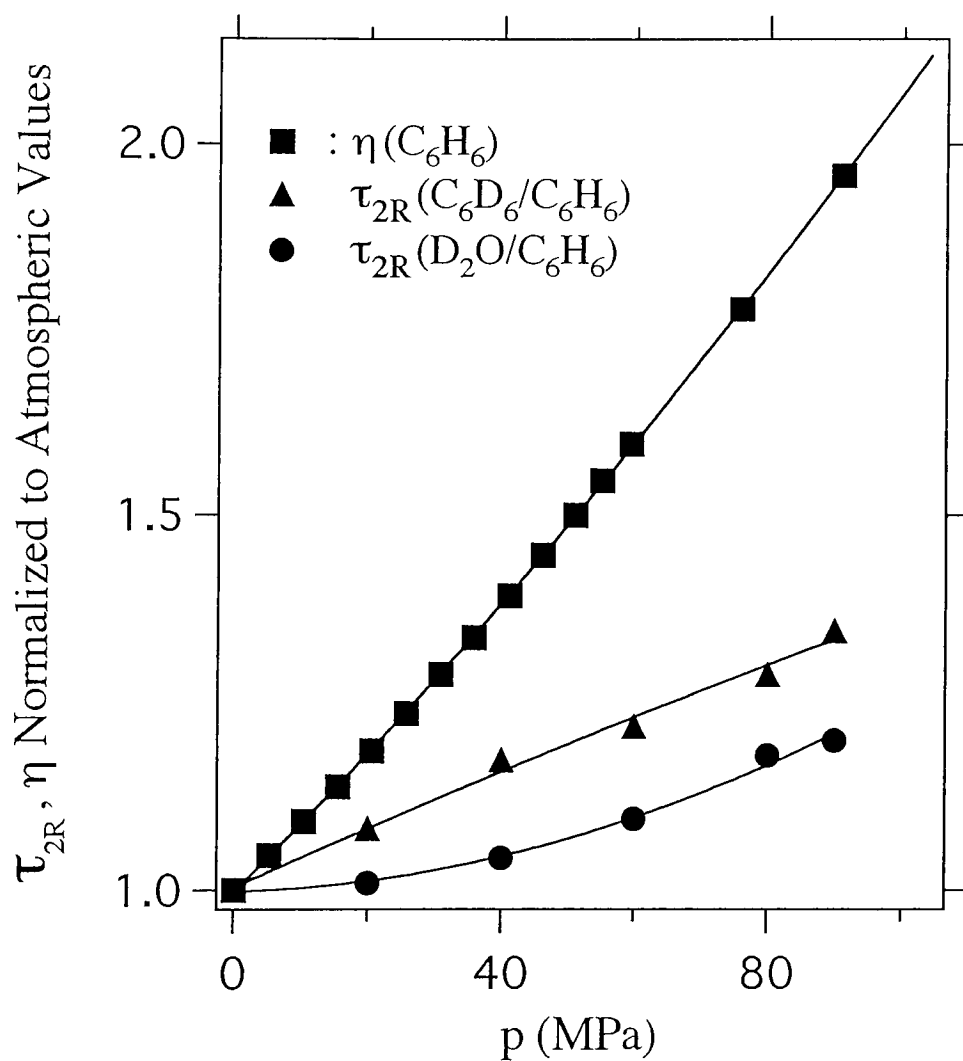


図 5-6.
ベンゼン中の水分子及びベンゼン分子の回転相関時間、
溶媒粘度の圧力依存性

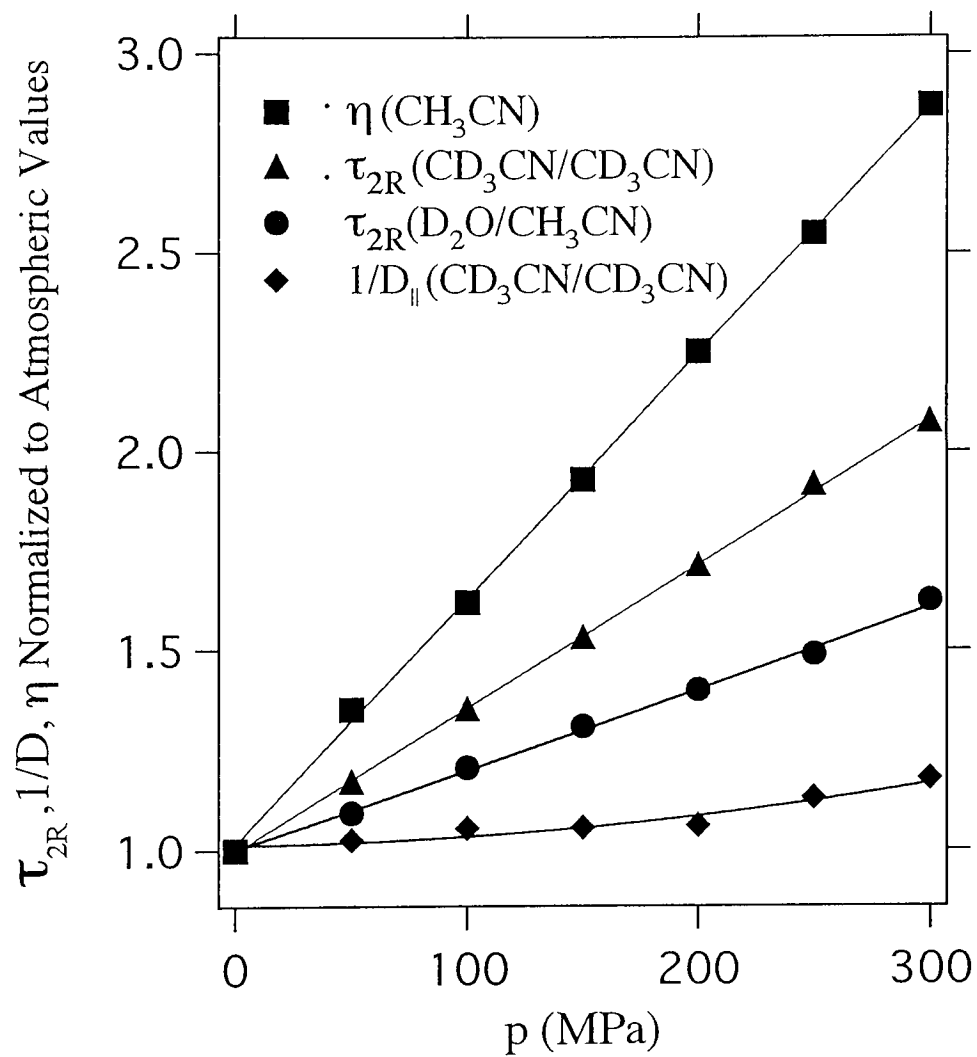


図 5-7
アセトニトリル中の水分子及びアセトニトリル分子の回転相関時間、
溶媒粘度の圧力依存性

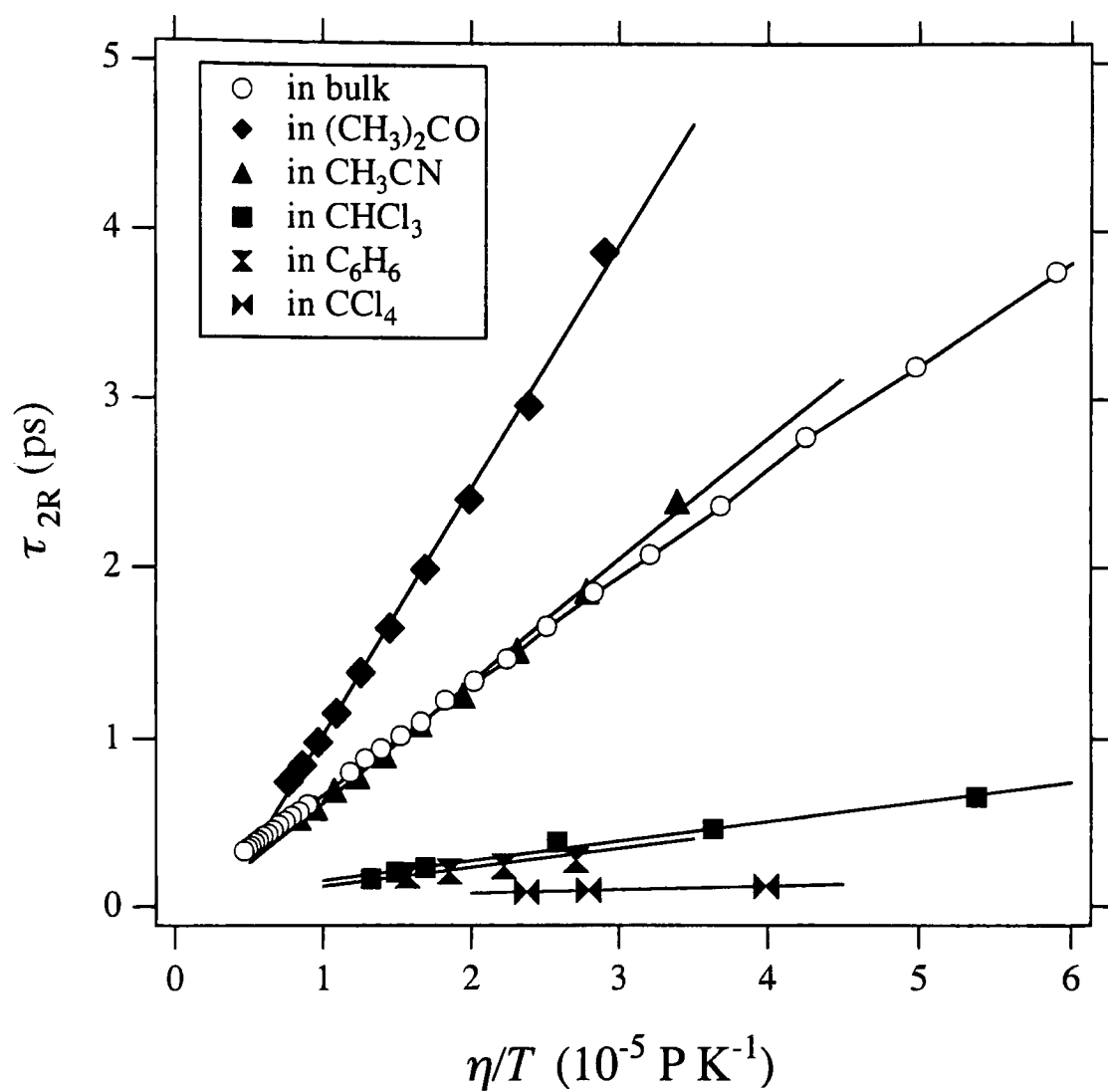


図 6-1.
純液体及び有機溶媒中の水分子の回転相関時間の
流体力学的プロット —温度効果—

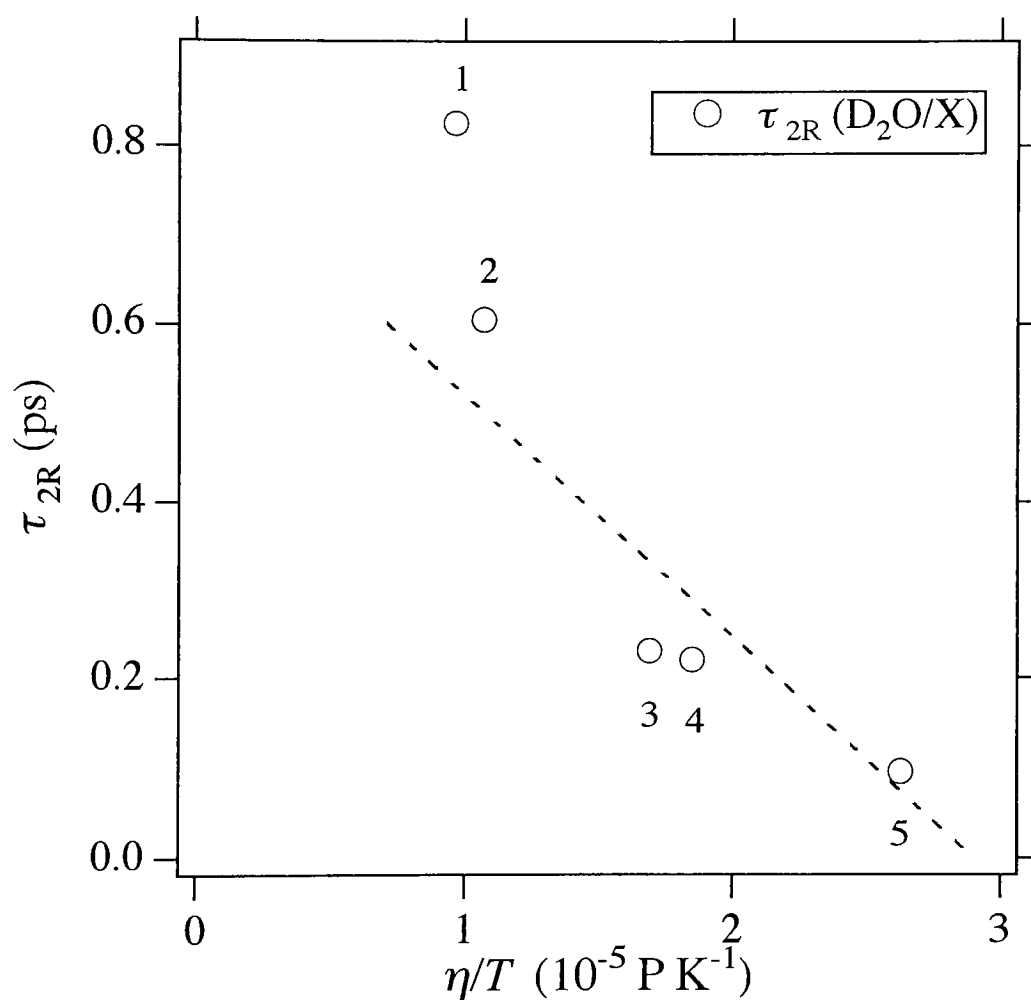


図6-2.
有機溶媒中の水分子の30 °Cでの回転相関時間の流体力学的プロット

1, アセトン; 2, アセトニトリル, 3, クロロホルム, 4, ベンゼン;
5, 四塩化炭素

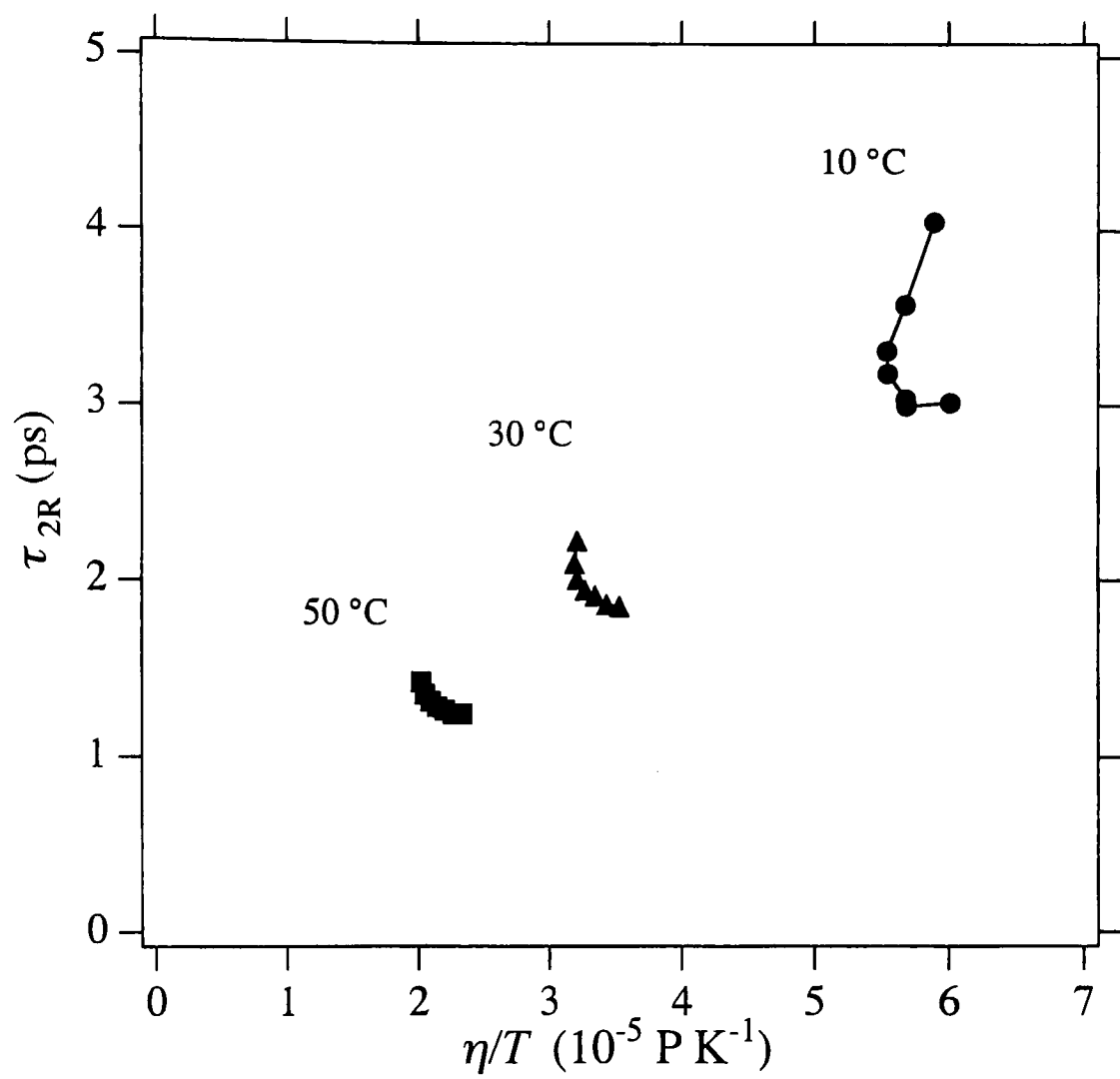


図 6-3.
純液体中の水分子の回転相関時間の流体力学的プロット
— 圧力効果 —

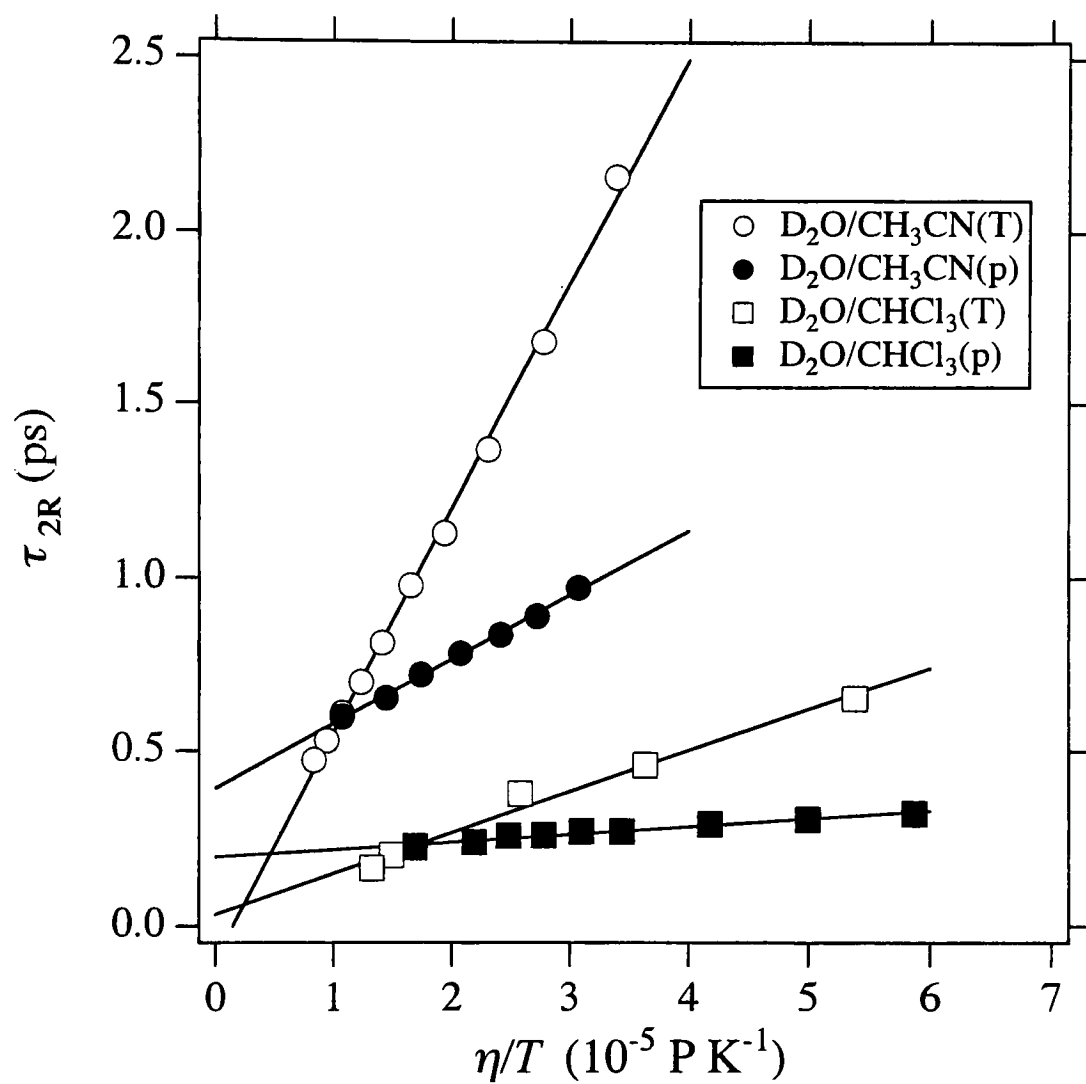


図 6-4.
有機溶媒中の水分子の回転相関時間の流体力学的プロット
温度効果と圧力効果の比較

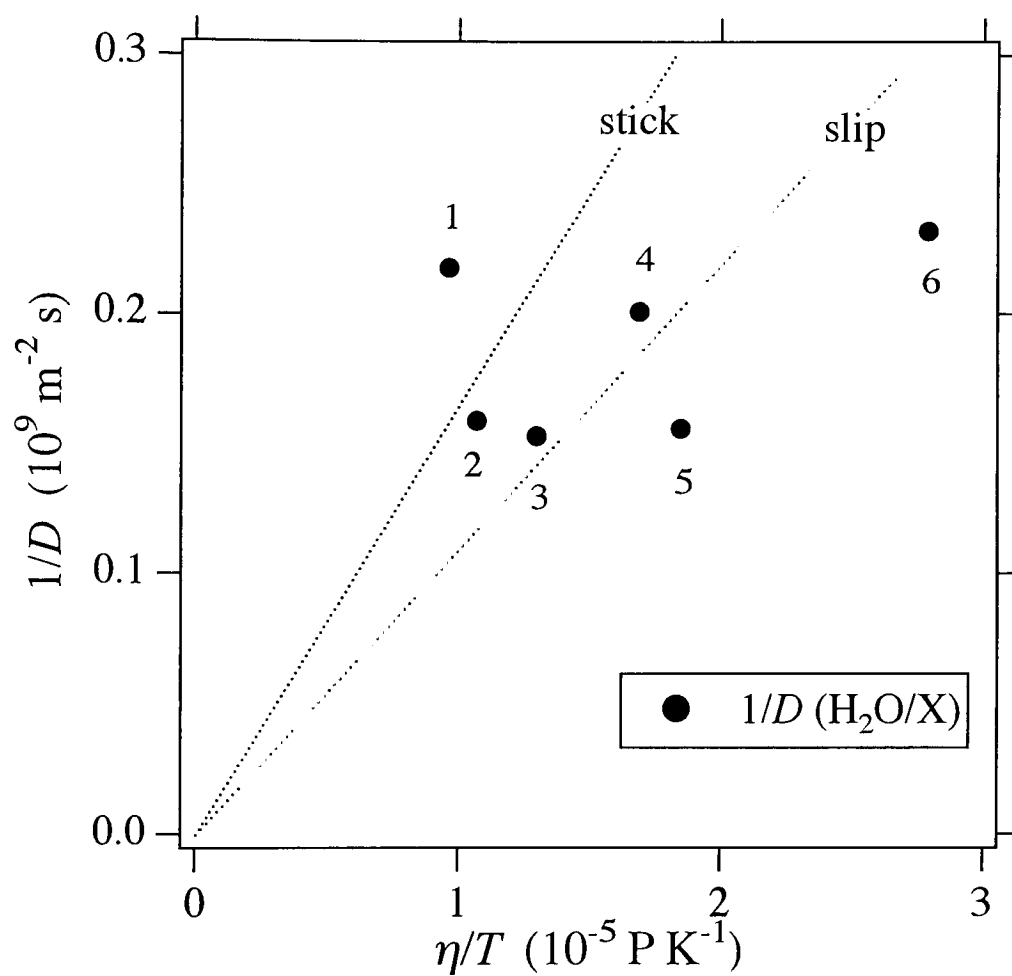


図6-5.
有機溶媒中の水分子の並進拡散係数の流体力学的プロット
破線は流体力学的モデルによる理論値

1, アセトン; 2, アセトニトリル; 3, ジクロロメタン;
4, クロロホルム, 5, ベンゼン; 6, 四塩化炭素

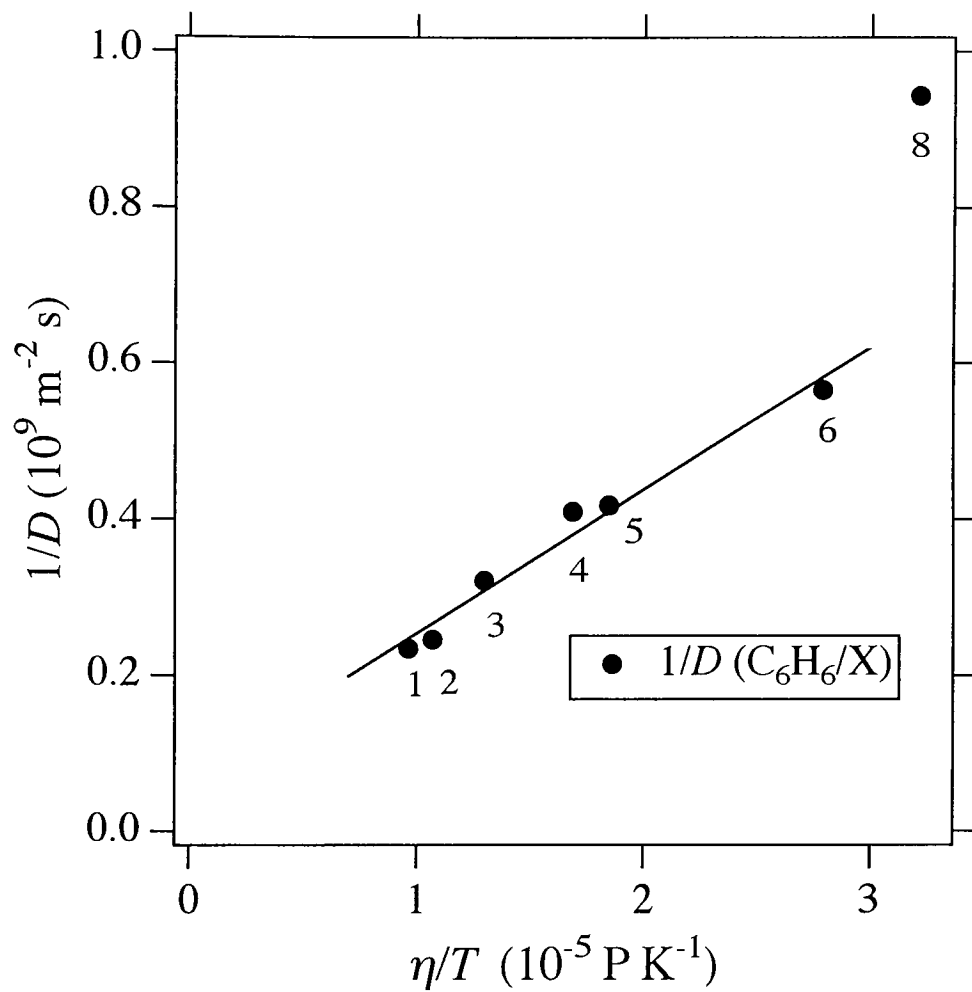


図6-6.
有機溶媒中のベンゼン分子の30 °Cでの並進拡散係数の
流体力学的プロット

1, アセトン; 2, アセトニトリル; 3, ジクロロメタン;
4, クロロホルム; 5, ベンゼン; 6, 四塩化炭素; 8, 重水

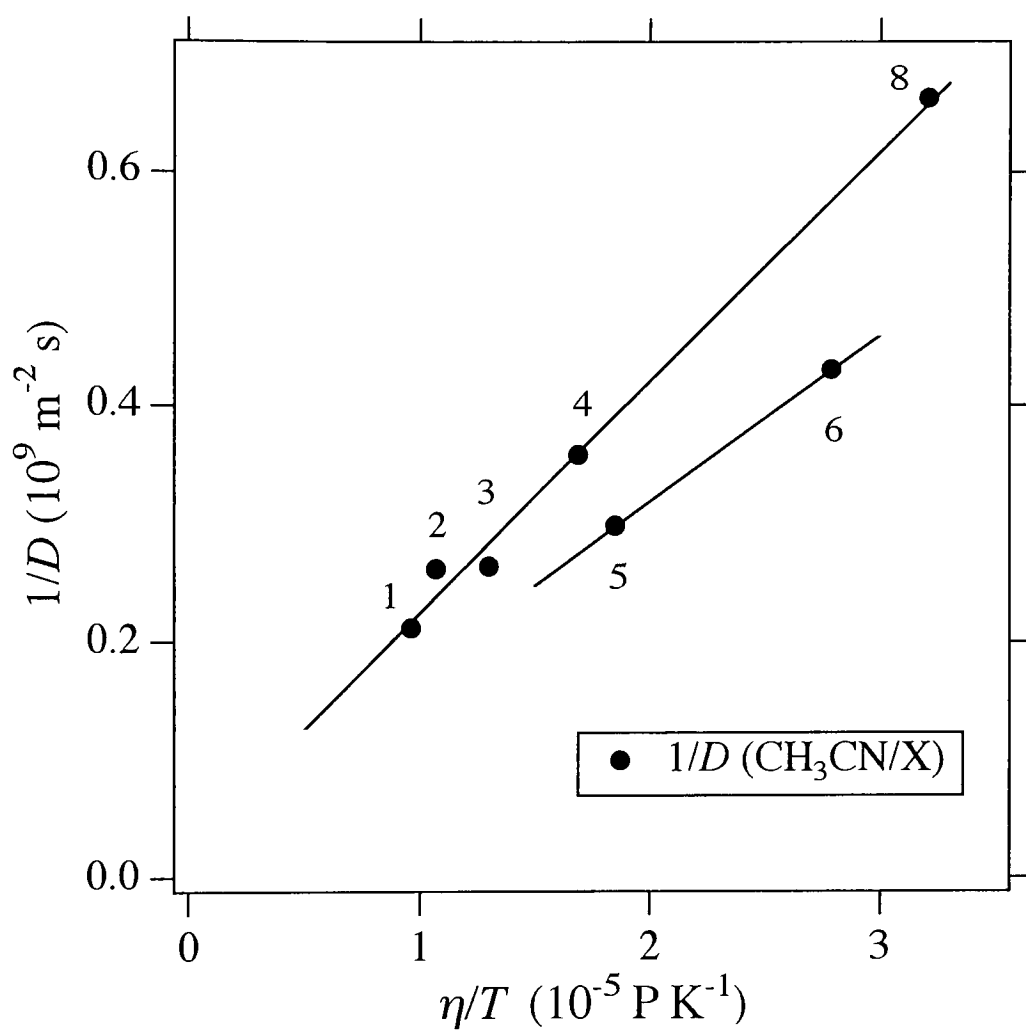


図6-7
有機溶媒中のアセトニトリル分子の30 °Cでの並進拡散係数の
流体力学的プロット

1, アセトン; 2, アセトニトリル; 3, ジクロロメタン;
4, クロロホルム; 5, ベンゼン; 6, 四塩化炭素; 8, 重水;

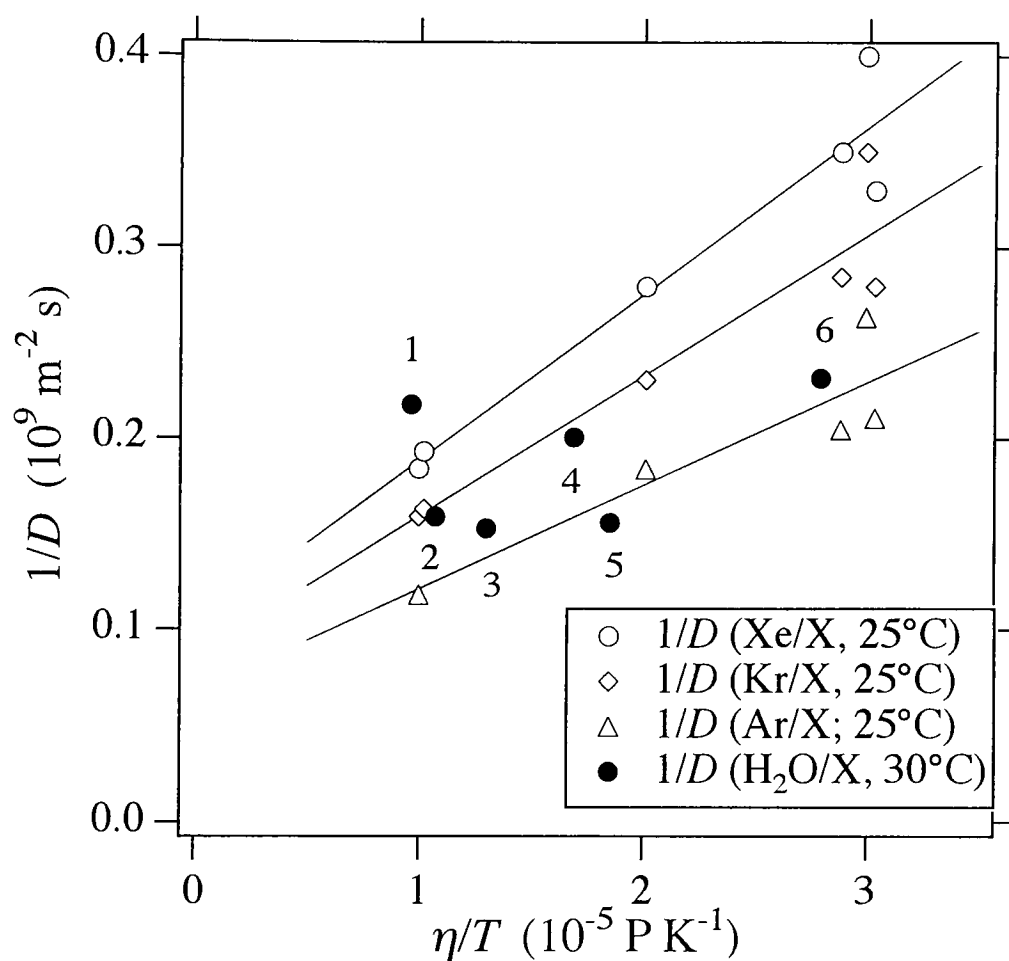


図6-8.

有機溶媒中の水分子と希ガス分子(Xe, Kr, Ar)の
並進拡散係数の流体力学的プロットの比較

1, アセトン; 2, アセトニトリル; 3, ジクロロメタン;
4, クロロホルム, 5, ベンゼン; 6, 四塩化炭素

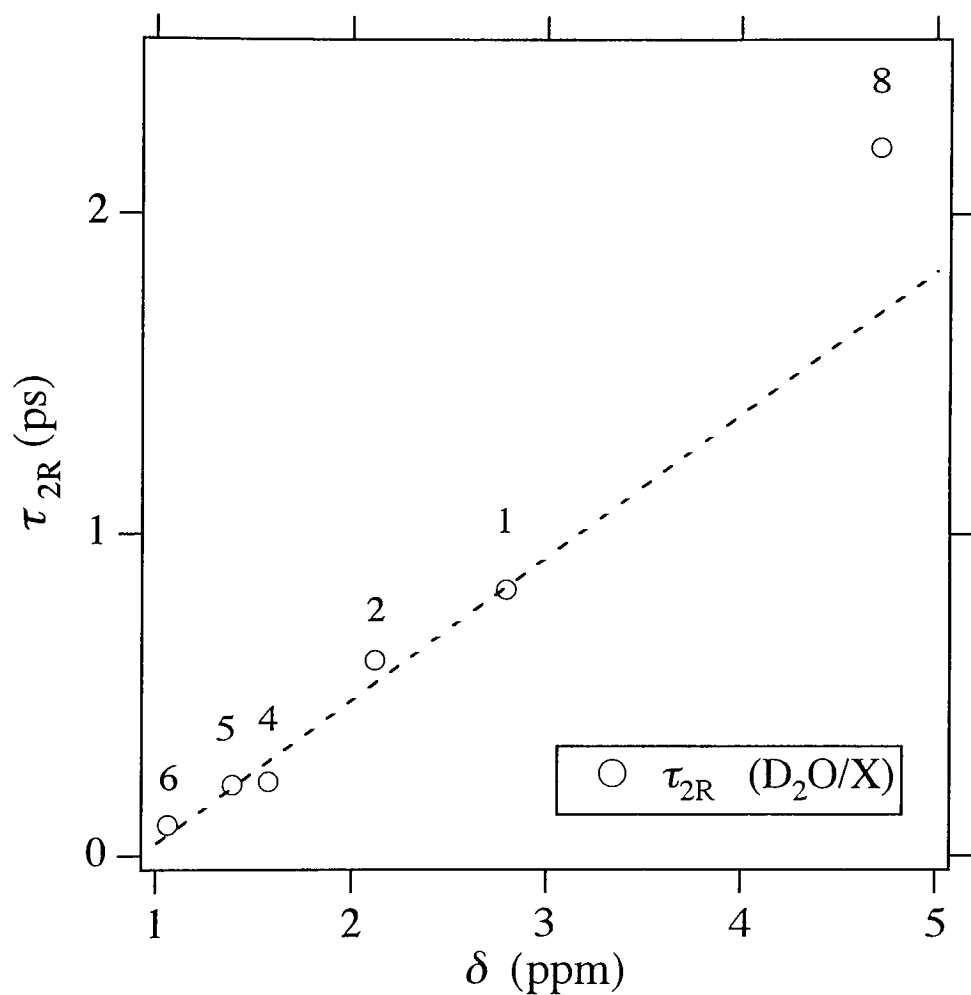


図6-9.

純液体中及び有機溶媒中の水分子の30 °Cでの回転相関時間と水のプロトンの化学シフト値との相関

1, アセトン; 2, アセトニトリル; 4, クロロホルム, 5, ベンゼン;
6, 四塩化炭素; 8, 重水;

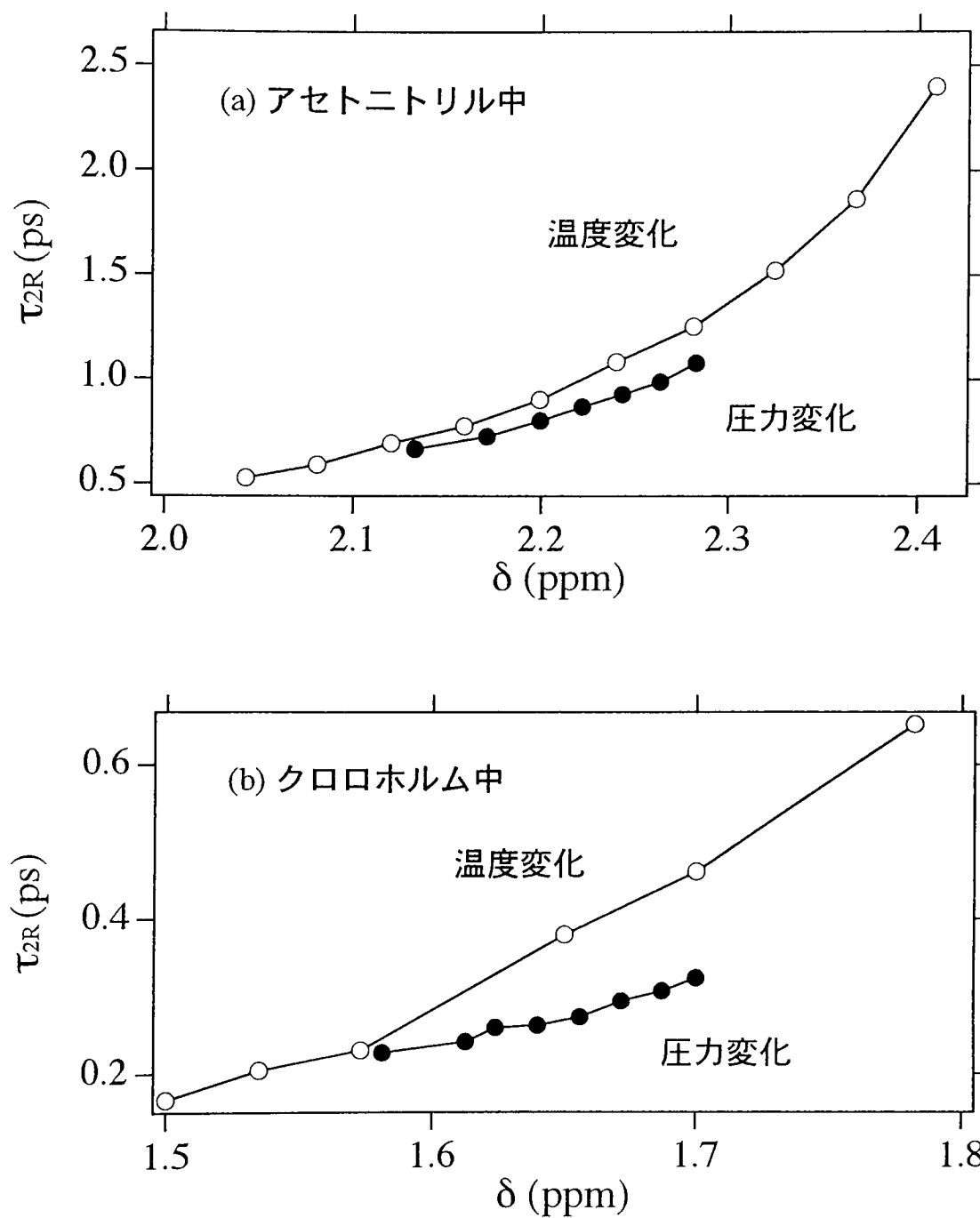


図 6-10.
アセトニトリル及びクロロホルム中の水分子の
回転相関時間と化学シフト値との相関
—温度効果と圧力効果—

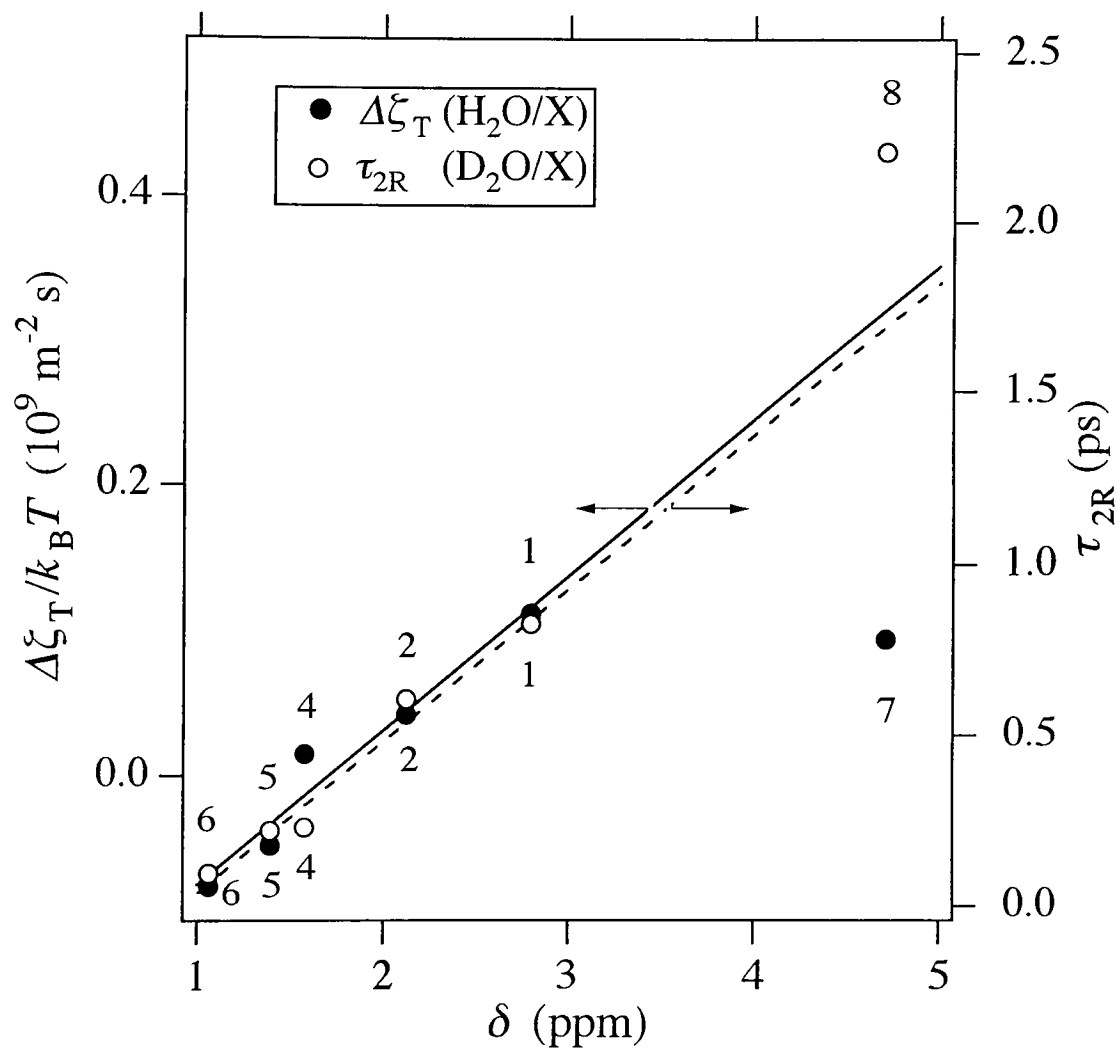


図6-11
並進の残余摩擦係数 $\Delta\zeta_T$ および回転相関時間と
プロトンの化学シフト値との相関

1, アセトン; 2, アセトニトリル, 4, クロロホルム,
5, ベンゼン; 6, 四塩化炭素; 7, 軽水; 8, 重水

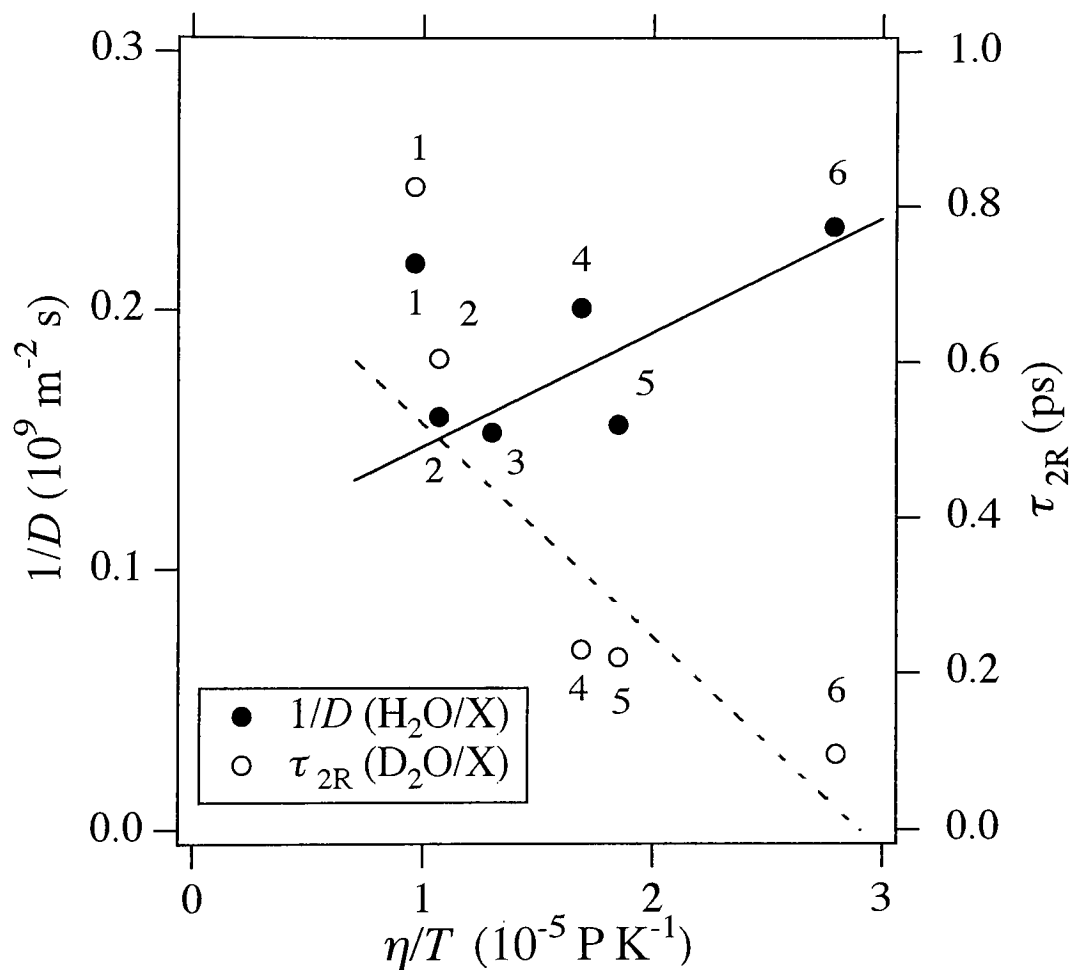


図6-12.

有機溶媒中の水分子の30 °Cでの回転相関時間と
並進拡散係数の流体力学的プロットの比較

1, アセトン; 2, アセトニトリル; 3, ジクロロメタン;
4, クロロホルム; 5, ベンゼン; 6, 四塩化炭素

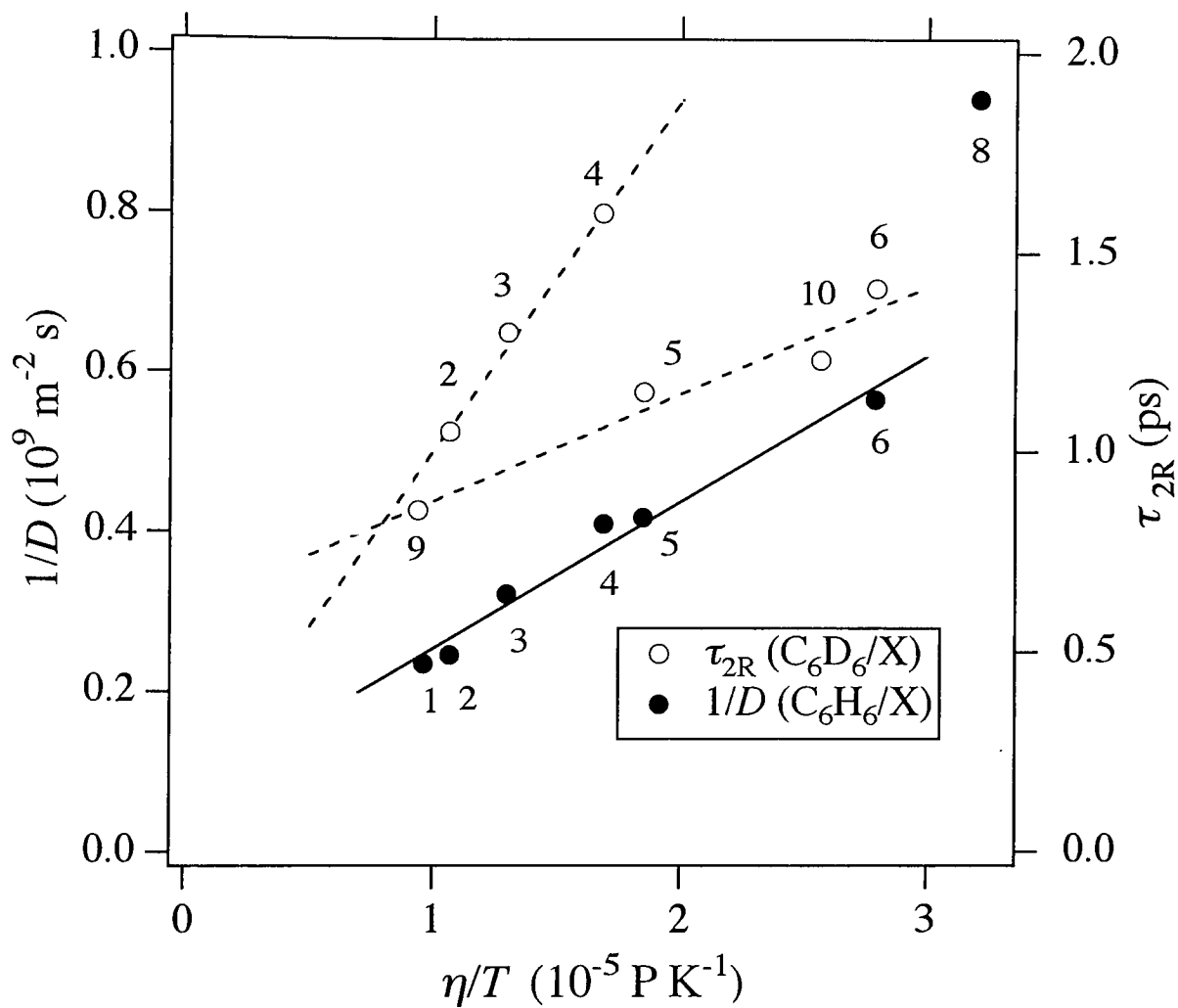


図6-13.

有機溶媒中のベンゼン分子の30 °Cでの回転相関時間と
並進拡散係数の流体力学的プロットの比較

1, アセトン; 2, アセトニトリル; 3, ジクロロメタン;
4, クロロホルム; 5, ベンゼン; 6, 四塩化炭素; 8, 重水;
9, ヘキサン; 10, デカン